ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

67930

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

ACHTZEHNTER BAND

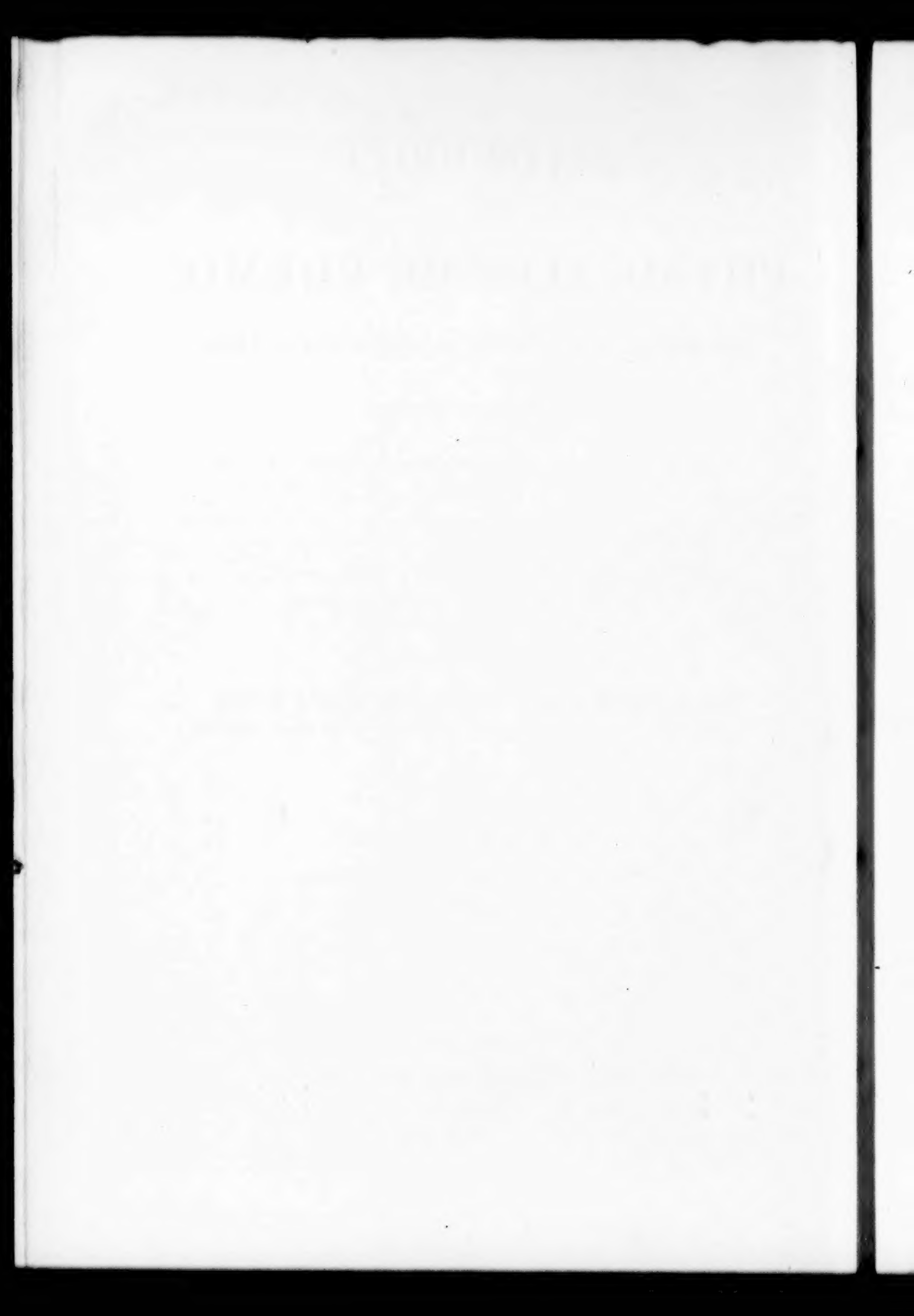
MIT DEM BILDNIS VON J. WILLARD GIBBS,

89 FIGUREN IM TEXT, SOWIE DEM REGISTER ZUM XVI.–XVIII. BAND.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1895.



Inhalt des achtzehnten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 11. Oktober 1895.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 29. November 1895.

Referate:

Bücherschau:

Heft 4.

Ausgegeben am 27. Dezember 1895.

Referate:

Bücherschau:



Ueber die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und in Salzlösungen.

Von

Victor Gordon.

Die wichtigen Untersuchungen von Setschenow[1]) über die Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen haben zu folgenden Resultaten geführt.

1. Bei gleichen Basen absorbieren die Nitrate am meisten, die Sulfate am wenigsten und die Chloride stehen in der Mitte.

2. Bei gleichen Säuren absorbieren die Ammoniumsalze am meisten.

3. Bei Lösungen eines und desselben Salzes in verschiedenen Flüssigkeiten erhält man Absorptionskoëffizienten, die sich untereinander verhalten wie diejenigen der angewandten Lösungsmittel.

4. Lösungen äquivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure absorbieren gleich viel Kohlensäure.

So z. B. absorbieren die Normallösungen folgender Salze angenähert dieselbe Menge Kohlensäure:

Na_2SO_4	0·621
$CuSO_4$	0·642
$ZnSO_4$	0·523
$MgSO_4$	0·523
$Ca(NO_3)_2$	0·925
	0·921
$Str(NO_3)_2$	0·916
$Ba(NO_3)_2$	0·921
	0·922

Dasselbe ist auch der Fall bei Chlornatrium und Bromnatrium, auch für Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium hat sich diese Gesetzmässigkeit sehr angenähert bestätigt.

Da jedoch auch für die Kohlensäure eine chemische Einwirkung auf die gelösten Salze nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit

[1]) Mém. de l'acad. imp. des scienc. de St. Petersb. **22**, 6 (1875); **34**, 3 (1886); **35**, 7 (1887). — Bullet. de l'acad. impér. des scienc. de St. Petersb. **22** (1877). — Nouv. Mém. de la soc. imp. des Nat. de Moscou **15**, 6 (1889). — Diese Zeitschr. **4** (1889). — Ann. Chim. phys. **25** (1892).

lag, so schien es von Interesse, die Versuche mit einem chemisch vollkommen indifferenten Gase zu wiederholen, um zu entscheiden, ob sich eine ähnliche Gesetzmässigkeit für alle Salze ergiebt. Ich habe daher auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Jahn die vorliegende Untersuchung ausgeführt. Gewählt wurde das Stickoxydul, da von ihm mit Sicherheit anzunehmen war, dass es chemische Einwirkungen nicht herbeiführen würde, auch stehen seine Absorptionsverhältnisse denjenigen der Kohlensäure sehr nahe.

Für die Messungen wurde das von Ostwald angegebene Absorptiometer benutzt. Der Apparat sowie seine Handhabung sind im Lehrbuch von Ostwald sowie in der Abhandlung von Timofejew[1]) ausführlich beschrieben. Auch wegen der Berechnung des Absorptionskoëffizienten aus den Beobachtungsdaten sei auf diese Abhandlung verwiesen.

Untersucht wurden die Lösungen folgender Salze: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Lithiumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium und Chlorstrontium. Von jedem Salze wurden 3—4 Lösungen untersucht, jede Lösung bei fünf verschiedenen Temperaturen, die bei allen Salzen eingehalten wurden. Bei jeder Temperatur wurden 2 Versuche gemacht mit derselben Gasfüllung. Da jede Versuchsreihe 6—7 Stunden in Anspruch nahm, so war es während der Wintermonate oft der eintretenden Dunkelheit wegen unmöglich, Ablesungen vorzunehmen, und daher fehlen bei manchen Temperaturen die Kontrollversuche.

Das Gas wurde durch vorsichtiges Erhitzen von Ammoniumnitrat in einem Metallbade auf 240—245° dargestellt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Stickoxydul. Das geschmolzene Salz wurde langsam und vorsichtig erhitzt, um die Entwickelung weisser Nebel zu verhindern. Von der Retorte gelangte das Gas in einen Kondensator, um die Hauptmenge des sich bildenden Wassers zurückzuhalten, darauf in einen Turm mit Bimstein, der mit frisch gelöstem Eisensulfat getränkt war, um das sich etwa bildende Stickoxyd zu binden, dann in eine Waschflasche mit konzentrierter Kalilauge, um die salpetrige Säure zurückzuhalten, und schliesslich durch einen Turm mit Chlorcalcium. Die Gasentwickelung wurde so 2 Stunden in Gang gehalten, ehe man zur Füllung der Bürette schritt.

Von der Reinheit des gewonnenen Gases überzeugte man sich durch eine eudiometrische Analyse, die zu folgenden Resultaten führte:

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 141 (1890).

	Gasvolum auf 0° und 1 m Quecksilberdruck reduziert
Ursprüngliches Volum	5·21
Nach Zusatz von Wasserstoff	11·35
Nach der Explosion	6·32
Nach Zusatz von Sauerstoff	7·155
Nach der Explosion	5·516.

Gemäss der Reaktionsgleichung:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$

soll das nach der Explosion zurückbleibende Stickstoffvolum dem ursprünglichen Volum des Stickoxyduls gleich sein. Die Kontraktion nach der letzten Verpuffung lehrt, dass 1·09 Raumteile Wasserstoff unverbraucht geblieben waren.

Es sind demnach:

$$6{\cdot}32 - 1{\cdot}09 = 5{\cdot}23$$

Volum Stickstoff zurückgeblieben, was dem ursprünglichen Volum sehr nahe kommt, so dass man das analysierte Gas als vollkommen rein betrachten konnte.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise angestellt: Nachdem das Absorptionsgefäss mit der im Vakuum ausgekochten Salzlösung gefüllt und das Quecksilber in den beiden Büretten auf gleiches Niveau eingestellt war, überliess man den Apparat eine halbe Stunde sich selber und bestimmte dann das Gasvolumen, die Temperatur und den Barometerstand durch Fernrohrablesungen. Darauf liess man in ein gewogenes, mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel versehenes Wägegläschen einen Teil der Lösung aus dem Absorptionsgefässe ausfliessen und ermittelte dessen Gewicht.

Die Dichte jeder Lösung wurde mittels des Sprengel'schen Pyknometers ermittelt, so dass das Volum der abfliessenden Lösung bekannt war. Das Absorptionsgefäss wurde hierauf in eine geräumige Wanne gebracht, in der sich Wasser von bestimmter Temperatur befand. Die Temperatur des Wassers in der Wanne wurde während des Versuches durch ständiges Umrühren, Zugiessen von kleinen Mengen warmen Wassers oder Einwerfen kleiner Stücken Eis konstant gehalten. In der Wanne benutzte ich ein Normalthermometer, das in Zehntelgrade geteilt war. Mit der höchsten Temperatur wurde stets begonnen und allmählich bis zur niedrigsten, 8.1°, herabgegangen.

Wenn nach heftigem Schütteln des Absorptionsgefässes keine Änderung des Gasvolumens im Messgefäss mittels des Fernrohres zu beobachten war, wartete ich noch zehn Minuten, schüttelte dann nochmals, und wenn dann wieder keine Volumänderung eintrat, ward der Versuch

als beendet betrachtet. Das Quecksilber wurde dann auf gleiches Niveau gestellt und nach 20 Minuten die definitiven Ablesungen zur Ermittelung des absorbierten Gasvolumens gemacht. Darauf wurde die Temperatur bis auf 18·6° erniedrigt und der zweite Versuch begonnen u. s. w.

Ich versuchte einmal die Reihe umgekehrt zu machen, also von 8·1° bis 22·3° aufwärts, allein dieses Verfahren erwies sich als unangebracht, da es sehr lange dauerte, ehe das überschüssige Gas die Lösung verliess. So oft eine Versuchsreihe zu Ende war, wurde der Hahn am Messgefäss umgedreht und das Gas wieder unter Druck gesetzt. Das Messgefäss schloss vollständig luftdicht, denn am anderen Tage war niemals eine Änderung des Gasvolumens zu merken. Am nächsten Tage wurden die Kontrollversuche in genau derselben Weise wiederholt. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Absorptionsgefäss sorgfältig gereinigt und die Hähne gut eingefettet. Dasselbe geschah auch mit dem Absorptiometer vor jeder Gasfüllung.

Von jeder Lösung wurde nach Beendigung der Absorptionsversuche eine quantitative Gewichtsanalyse gemacht, und zwar wurden die Chloride gefällt mit salpetersaurem Silber, die Sulfate bestimmt durch Abdampfen, und Magnesiumsulfat als Magnesiumpyrophosphat. Ausserdem wurden, wie schon erwähnt, für jede Lösung Dichtebestimmungen bei den fünf verschiedenen Versuchstemperaturen ausgeführt.

Um die Grenzen der Versuchsfehler kennen zu lernen, wurden einige Versuche mit Wasser ausgeführt, die zu folgenden Resultaten führten.

Es sei T die Absorptionstemperatur, α der gefundene Absorptionskoëffizient bei derselben Temperatur.

T	α	α (nach Bunsen)
23·5	0·598	0·61712
"	0·602	
15·5	0·771	0·76650
"	0·774	
8·1	0·953	0·98267
"	0·9489	

Diese Zahlen stimmen nahe mit den Werten überein, die Bunsen gefunden hat.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

T die Absorptionstemperatur,
D die ihr entsprechende Dichte der Lösung,
α den Absorptionskoëffizienten.

In der III. Kolonne sind die Mittelwerte von 2 Versuchsreihen angegeben. Zur Beurteilung der Abweichungen zwischen 2 Versuchsreihen sind bei den ersten 2 Salzen je eine Tabelle mit den 2 Absorptionskoëffizienten für jede Temperatur wiedergegeben.

In der IV. Kolonne sind die mit Hilfe der vorangegebenen Interpolationsformel berechneten Werte angegeben. Die zur Berechnung der Interpolationsformel benutzten Werte sind durch einen * bezeichnet.

LiCl.

Tabelle 1.

Konzentration: 1·346.

$$\alpha = 1{\cdot}1658234 - 0{\cdot}038488\,t + 0{\cdot}0004958\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α Mittelwert	α berechn.
22·3	1·0058	0·5559	*0·5541	
„	„	0·5523		
18·6	1·0067	0·6232	0·6228	0·6214
„	„	0·6224		
15·1	1·0074	0·6890	*0·6977	
„	„	0·7065		
11	1·0081	0·7959	0·7889	0·8020
„	„	0·7820		
8·1	1·0085	0·8866	*0·8866	

Tabelle 2.

Konzentration: 3·853.

$$\alpha = 1{\cdot}0343228 - 0{\cdot}0333846\,t + 0{\cdot}0004236\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0211	*0·5005	
18·6	1·0221	0·5643	0·5599
15·1	1·0227	*0·6268	
11	1·0237	0·7090	0·7183
8·1	1·0242	0·7917	

Tabelle 3.

Konzentration: 11·476.

$$\alpha = 0{\cdot}720982 - 0{\cdot}0249286\,t + 0{\cdot}0003984\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·065	*0·3632	
18·6	1·0658	0·3874	0·3951
15·1	1·0666	*0·4354	
11	1·0675	0·4916	0·4949
8·1	1·0682	*0·5452	

NaCl.

Tabelle 1.

Konzentration: 8·88.

$$\alpha = 0{\cdot}84069 - 0{\cdot}027303\,t + 0{\cdot}0003486\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α Mittelwert	α berechn.
22·3	1·0608	0·4091	*0·4052	
„	„	0·4013		
18·6	1·0622	0·4577	0·4567	0·4535
„	„	0·4558		
15·1	1·0641	0·5046	*0·5079	
„	„	0·5112		
11	1·0654	0·5790	0·5790	0·5825
„	„	0·5790		
8·1	1·0666	0·6412	*0·6424	
„	„	0·6437		

Tabelle 2.

Konzentration: 6·196.

$$\alpha = 0{\cdot}93959 - 0{\cdot}029923\,t + 0{\cdot}00042072\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·04255	*0·48086	
18·6	1·0436	0·5262	0·52857
15·1	1·0447	*0·58368	
11	1·0457	0·66302	0·66135
8·1	1·04646	*0·72482	

Tabelle 3.

Konzentration: 12·782.

$$\alpha = 0{\cdot}75472 - 0{\cdot}026034\,t + 0{\cdot}00037894\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0915	*0·3626	
18·6	1·0930	0·3994	0·40159
15·1	1·0943	*0·4480	
11	1·0958	0·5118	0·51420
8·1	1·0969	*0·5687	

KCl.

Tabelle 1.

Konzentration: 4·899.

$$\alpha = 1{\cdot}02649 - 0{\cdot}0315\,t = 0{\cdot}000397\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·029	*0·5091	
18·6	1·0302	0·5700	0·5779
15·1	1·0309	*0·6351	
11	1·0318	0·7243	0·7279
8·1	1·0324	*0·7999	

Tabelle 2.

Konzentration: 7·640.

$$\alpha = 0{\cdot}91032 - 0{\cdot}0227\,t + 0{\cdot}0000949\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0461	*0·4513	
18·6	1·0475	0·5191	0·5209
15·1	1·049	*0·5893	
11	1·0503	0·6661	0·6720
8·1	1·0533	*0·7329	

Tabelle 3.

Konzentration: 14·582.

$$\alpha = 0{\cdot}73968 - 0{\cdot}017583\,t + 0{\cdot}0001058\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0939	*0·4004	
18·6	1·0954	0·4521	0·4492
15·1	1·0965	*0·4983	
11	1·0977	0·5611	0·5590
8·1	1·0987	*0·6042	

Tabelle 4.

Konzentration: 22·083.

$$\alpha = 0{\cdot}647561 - 0{\cdot}0223445\,t + 0{\cdot}0003449\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·1487	*0·3208	
18·6	1·1502	0·3570	0·3513
15·1	1·1516	*0·3888	
11	1·1533	0·4606	0·4435
8·1	1·1543	*0·4892	

Na_2SO_4.

Tabelle 1.

Konzentration: 5·765.

$$\alpha = 0{\cdot}96489 - 0{\cdot}034086\,t + 0{\cdot}00052831\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0514	0·4675	
18·6	1·0525	0·5083	0·50950
15·1	1·05374	0·57065	
11	1·0548	0·67153	0·65387
8·1	1·0555	0·72345	

Tabelle 2.

Konzentration: 8·533.

$$\alpha = 0{\cdot}836072 - 0{\cdot}031393\,t + 0{\cdot}00051879\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0747	*0·3940	
18·6	1·0758	0·43089	0·43164
15·1	1·0770	*0·48033	
11	1·0785	0·54547	0·55352
8·1	1·0793	*0·61583	

Tabelle 3.

Konzentration: 12·439.

$$\alpha = 0{\cdot}637428 - 0{\cdot}016216\,t + 0{\cdot}00010304\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·1138	*0·33739	
18·6	1·1152	0·37911	0·37146
15·1	1·1166	*0·41606	
11	1·1181	*0·47152	

K_2SO_4.

Tabelle 1.

Konzentration: 2·623.

$$\alpha = 1{\cdot}166991 - 0{\cdot}03864\,t + 0{\cdot}0005028\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0194	*0·55560	
18·6	1·0198	0·63128	0·62224
15·1	1·021	*0·69827	
11	1·0218	0·79579	0·80279
8·1	1·0222	*0·88724	

Tabelle 2.

Konzentration: 4·784.

$$\alpha = 1{\cdot}1033557 - 0{\cdot}040109\,t + 0{\cdot}000602\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0369	*0·50827	
18·6	1·0378	0·56699	0·56563
15·1	1·0387	*0·63497	
11	1·0395	0·73157	0·7350
8·1	1·0403	*0·81797	

Li_2SO_4.

Tabelle 1.

Konzentration: 2·3689.

$$\alpha = 1{\cdot}09758 - 0{\cdot}03476\,t + 0{\cdot}0004168\,t^2.$$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·01873	*0·52973	
18·6	1·01954	0·59615	0·59524
15·1	1·02024	*0·66775	
11	1·02094	0·76423	0·76565
8·1	1·02156	*0·84337	

Tabelle 2.

Konzentration: 5·463.

$\alpha = 0{\cdot}950112 - 0{\cdot}03332\,t + 0{\cdot}000476\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·01917	*0·44372	
18·6	1·050	0·49822	0·49504
15·1	1·051	*0·55552	
11	1·0518	0·64055	0·64119
8·1	1·0525	*0·71145	

Tabelle 3.

Konzentration: 8·5596.

$\alpha = 0{\cdot}752485 - 0{\cdot}022711\,t + 0{\cdot}00029193\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0732	*0·3912	
18·6	1·07412	0·43526	0·43106
15·1	1·0751	*0·47611	
11	1·07626	0·52889	0·53798
8·1	1·07684	*0·58768	

$CaCl_2$.

Tabelle 1.

Konzentration: 5·7898.

$\alpha = 0{\cdot}958202 - 0{\cdot}029356\,t + 0{\cdot}0003236\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·04695	*0·46447	
18·6	1·04784	0·52416	0·52413
15·1	1·04902	*0·58870	
11	1·04982	0·67323	0·67444
8·1	1·05043	*0·74106	

Tabelle 2.

Konzentration: 9·856.

$\alpha = 0{\cdot}754096 - 0{\cdot}01757\,t + 0{\cdot}000081\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0830	*0·39256	
18·6	1·0842	0·44409	0·45532
15·1	1·0852	*0·50743	
11	1·0864	0·56462	0·57062
8·1	1·0873	*0·61709	

Tabelle 3.

Konzentration: 13·987.

$\alpha = 0{\cdot}58801 - 0{\cdot}01638\,t + 0{\cdot}000169\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·1209	*0·30676	
18·6	1·1221	0·33760	0·34181
15·1	1·1234	*0·37919	
11	1·1247	0·42001	0·42827
8·1	1·1256	*0·46642	

$SrCl_2$.

Tabelle 1. Konzentration: 3·309.

$\alpha = 1{\cdot}091696 - 0{\cdot}03515\,t + 0{\cdot}000474\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0283	*0·54357	
18·6	1·029	0·60269	0·60189
15·1	1·0297	*0·66902	
11	1·0304	0·76665	0·76240
8·1	1·0309	*0·83808	

Tabelle 2. Konzentration: 5·7315.

$\alpha = 1{\cdot}02683 - 0{\cdot}0397\,t + 0{\cdot}000793\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
18·6	1·0506	*0·56234	
15·1	1·0515	0·60944	0·60817
11	1·0528	*0·68591	
8·1	1·0537	*0·75729	

Tabelle 3. Konzentration: 13·239.

$\alpha = 0{\cdot}75313 - 0{\cdot}023095\,t + 0{\cdot}000248\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·1226	*0·36143	
18·6	1·1238	0·41191	0·40936
15·1	1·1251	*0·44876	
11	1·1265	0·52249	0·52908
8·1	1·1273	*0·58233	

$MgSO_4$.

Tabelle 1. Konzentration: 5·9009.

$\alpha = 0{\cdot}91034 - 0{\cdot}0274\,t + 0{\cdot}000272\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·05836	*0·43448	
18·6	1·05945	0·50647	0·49480
15·1	1·06028	*0·55857	
11	1·0612	0·63936	0·64185
8·1	1·06184	*0·70626	

Tabelle 2. Konzentration: 7·6585.

$\alpha = 0{\cdot}853488 - 0{\cdot}03154\,t + 0{\cdot}000477\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·0753	*0·38733	
18·6	1·0762	0·44329	0·43187
15·1	1·0768	*0·48596	
11	1·07755	0·55515	0·56427
8·1	1·0781	*0·62931	

Tabelle 3. Konzentration: 10·7765.

$\alpha = 0{\cdot}649261 - 0{\cdot}0164252\,t + 0{\cdot}000063\,t^2.$

T	D	α beobachtet	α berechnet
22·3	1·109	*0·31431	
18·6	1·1101	0·364375	0·36556
15·1	1·1112	*0·41560	
11	1·11236	0·46870	0·47620
8·1	1·11333	*0·52035	

Die bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Absorption von Gasen in Salzlösungen haben ergeben, dass die Absorptionskoëffizienten um so kleiner sind, je grösser die Konzentration der absorbierenden Lösung ist. Es gelang aber nicht, dabei einfache Beziehungen zwischen den obenerwähnten Faktoren, die für alle Gase gültig wären, zu finden.

Von grosser Wichtigkeit war daher die schon in der Einleitung erwähnte Entdeckung von Setschenow, dass „Lösungen äquivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure gleich viel Kohlensäure absorbieren“. Diese Entdeckung berechtigte zu der Annahme, dass die Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten des Wassers durch das aufgelöste Salz in irgend einer Beziehung zu der Anzahl der in der Volumeinheit aufgelösten Molekeln stehen müsse.

Die einfachste Annahme, dass die besagte Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten der Anzahl der aufgelösten Molekeln direkt proportional sei, erwies sich als nicht zutreffend, wohl aber stellte sich heraus, worauf mich Herr Prof. Dr. Jahn aufmerksam machte, dass die Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten der Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Molekeln erhoben zur Potenz $^2/_3$, d. h. der in der Flächeneinheit des Flüssigkeitsquerschnittes enthaltenen Molekelanzahl proportional sei.

Bezeichnen wir daher den Absorptionskoëffizienten des Stickoxyduls in Wasser mit α, den auf die Salzlösung bezüglichen mit α_1, mit M endlich die Anzahl der in der Volumeinheit der Lösung vorhandenen Salzmolekeln, so ist:

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{konst.}$$

Diese Konstante ist abhängig von der Temperatur, und zwar steigt sie mit sinkender Temperatur. Für die Salze der zweibasischen Säuren mit zweiwertigen Metallen hat die Konstante angenähert den doppelten Wert wie für die Salze einbasischer Säuren mit einwertigen Metallen.

Wenn man einmal bei einer Salzlösung die Konstante für mehrere Temperaturen feststellt, ist es dann möglich, den Absorptionskoëffizienten anderer Salzlösungen bei beliebiger Temperatur zu berechnen nach der Formel:

$$\alpha_1 = \alpha - M^{2/3} \times \text{konst.}$$

Ich habe diese Konstante für vier Temperaturen: 20, 15, 10 und 5° bei allen untersuchten Salzen bestimmt und dann auf Grund der oben angegebenen Formel die Absorptionskoëffizienten für diese 4 Temperaturen berechnet und sie verglichen mit den nach der Interpolationsformel bestimmten, um die Abweichungen zu ersehen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnen:

T die Absorptionstemperatur,
P den Prozentgehalt der Lösung,
M die Anzahl der Grammmolekel im Liter,
$M^{2/3}$ die Anzahl der Grammmolekel in der Flächeneinheit,
α_g den nach der Interpolationsformel gefundenen Absorptionskoëffizienten für die betreffende Temperatur,
α_h den nach der Formel $\alpha_1 = \alpha - M^{2/3} \times$ konst. berechneten Wert für den Absorptionskoëffizienten, wobei als Konstante immer der Mittelwert von den 3 oder 4 Zahlen, die sich bei den verschiedenen Konzentrationen eines jeden Salzes ergaben, angesehen wurde,
α den Absorptionskoëffizienten des Wassers bei den vier Temperaturen: 20°, 15°, 10°, 5°.

Bei der Berechnung wurden die Bunsen'schen Werte eingesetzt und zwar: $\alpha_{20^\circ} = 0{\cdot}670$; $\alpha_{15^\circ} = 0{\cdot}7787$; $\alpha_{10^\circ} = 0{\cdot}920$; $\alpha_{5^\circ} = 1{\cdot}0955$.

LiCl.

Tabelle 1.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_h	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	1·346	0·3194	0·46725	0·59438	0·60075	0·1618
	3·853	0·92840	0·95168	0·53607	0·52896	0·1407
	11·476	2·8829	2·0256	0·3817	0·36981	0·1422
						0·1482
15°	1·346	0·3198	0·46765	0·700	0·7007	0·1682
	3·853	0·9293	0·9523	0·6288	0·61986	0·1637
	11·476	2·886	2·0271	0·4367	0·44058	0·1687
						0·1668
10°	1·346	0·3200	0·46784	0·8305	0·82961	0·1924
	3·853	0·93048	0·9531	0·7428	0·73590	0·1860
	11·476	2·8891	2·0285	0·5115	0·5281	0·2013
						0·1932
5°	1·346	0·3220	0·46980	0·98578	0·98561	0·2335
	3·853	0·93184	0·95406	0·8780	0·87235	0·2279
	11·476	2·894	2·0308	0·6063	0·6205	0·2403
						0·2339

NaCl.

Tabelle 2.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_h	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	6·196	1·1068	1·07	0·5094	0·49837	0·1509
	8·88	1·6144	1·3762	0·43407	0·44925	0·1714
	12·782	2·3912	1·7882	0·38561	0·38317	0·1591
						0·1604

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha-\alpha_g}{M^{2/3}}$
15°	6·196	1·1084	1·071	0·58540	0·57885	0·1811
	8·88	1·6183	1·3784	0·50958	0·52149	0·194
	12·782	2·3951	1·7901	0·44947	0·44467	0·1847
						0·1866
10°	6·196	1·110	1·072	0·68243	0·68131	0·2216
	8·88	1·6209	1·3798	0·60252	0·61286	0·2301
	12·782	2·3992	1·7922	0·53227	0·52106	0·2163
						0·2226
5°	6·196	1·1115	1·073	0·80049	0·80622	0·2749
	8·88	1·6236	1·3814	0·71289	0·72308	0·2769
	12·782	2·4033	1·7942	0·63402	0·61178	0·2572
						0·2696

KCl.

Tabelle 3.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha-\alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	4·899	0·67552	0·76988	0·55529	0·5516	0·1490
	7·640	1·0374	1·02394	0·49428	0·51251	0·1761
	14·582	2·1467	1·6641	0·43034	0·41406	0·1440
	22·083	3·4142	2·2674	0·33863	0·3213	0·1461
						0·1538
15°	4·899	0·6789	0·77245	0·6433	0·6444	0·1753
	7·640	1·0772	1·03483	0·5912	0·5988	0·1812
	14·582	2·149	1·66531	0·4997	0·4892	0·1675
	22·083	3·418	2·2691	0·3899	0·3843	0·1713
						0·17385
10°	4·899	0·6814	0·7743	0·7512	0·7565	0·2180
	7·640	1·0805	1·0452	0·6928	0·6977	0·2158
	14·582	2·152	1·6668	0·5744	0·5681	0·2073
	22·083	3·424	2·2712	0·4586	0·4406	0·2032
						0·2111
5°	4·899	0·686	0·77782	0·8789	0·8882	0·2784
	7·640	1·0838	1·0555	0·7992	0·8144	0·2808
	14·582	2·155	1·6684	0·6544	0·65096	0·2643
	22·083	3·429	2·2739	0·5444	0·4996	0·2423
						0·26645

Na_2SO_4.

Tabelle 4.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha-\alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	5·765	0·4271	0·5671	0·4945	0·48722	0·307
	8·533	0·64622	0·7475	0·4157	0·42908	0·339
	12·439	0·97404	0·9826	0·3543	0·35331	0·321
						0·3223
15°	5·765	0·42808	0·5680	0·58347	0·56933	0·3436
	8·533	0·64822	0·7490	0·4819	0·50262	0·3962
	12.439	0·97461	0·9830	0·41737	0·41637	0·3661
						0·3686
10°	5.765	0·42921	0·5690	0·67686	0·66776	0·427
	8·533	0·64978	0·7502	0·57402	0·58744	0·461
	12·439	0·9752	0·9834	0·48557	0·48406	0·442
						0·4433

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
5°	5·765	0·43034	0·5700	0·8079	0·79437	0·505
	8·533	0·65095	0·7511	0·6921	0·69869	0·537
	12·439	0·9761	0·9840	0·5589	0·57565	0·543
						0·5283

K_2SO_4.

Tabelle 5.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	2·623	0·15372	0·2869	0·6053	0·59527	0·2255
	4·784	0.28522	0·4333	0·54198	0·55714	0·29545
						0·26047
15°	2·623	0·15391	0·2872	0·70052	0·69286	0·2722
	4·784	0·28558	0·4337	0·63717	0·64907	0·32561
						0·29890
10°	2·623	0·15405	0·2874	0·83087	0·82328	0·3102
	4·784	0·28601	0·4341	0·76247	0·77391	0·36289
						0·33654
5°	2·623	0·15424	0·2876	0·986361	0·98215	0·3795
	4·784	0·28651	0·4346	0·91786	0·92421	0·40875
						0·39412

Li_2SO_4.

Tabelle 6.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	2·3689	0·21947	0·3638	0·5691	0·56486	0·2773
	5·463	0·52139	0·6478	0·47411	0·48279	0·3024
	8·5596	0·8355	0·8871	0·41504	0·41363	0·2874
						0·2890
15°	2·3689	0·21973	0·3641	0·66996	0·65986	0·2987
	5·463	0·52197	0·6483	0·55741	0·56709	0·3413
	8·5596	0·83658	0·8879	0·4775	0·48889	0·3392
						0·3264
10°	2·3689	0·21997	0·3644	0·79166	0·77945	0·3522
	5·463	0·52272	0·6489	0·66451	0·66972	0·3937
	8·5596	0·83778	0·8887	0·55457	0·57723	0·4112
						0·3857
5°	2·3689	0·22025	0·3647	0·9342	0·92417	0·4423
	5·463	0·52344	0·6495	0·79541	0·79036	0·4620
	8·5596	0·83892	0·8895	0·64623	0·67761	0·5051
						0·4698

$CaCl_2$.

Tabelle 7.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	5·7898	0·54736	0·6691	0·50052	0·49933	0·25328
	9·856	0·96398	0·9758	0·4351	0·4211	0·24072
	13·987	1·416	1·261	0·32801	0·34836	0·27121
						0·25507
15°	5·7898	0·54815	0·6698	0·59067	0·57930	0·28073
	9·856	0·96532	0·9767	0·50877	0·49523	0·27636
	13·987	1·4181	1·2622	0·38033	0·41237	0·3156
						0·29023

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
10°	5·7898	0·54915	0·6706	0·6970	0·68467	0·33254
	9·856	0·96659	0·9776	0·5865	0·57693	0·34114
	13·987	1·4197	1·2632	0·44111	0·47670	0 37811
						0·35093
15°	5·7898	0·55001	0·6713	0·81950	0·80218	0·4114
	9·856	0·96792	0·9785	0·66827	0·66794	0·43662
	13·987	1·4216	1·2643	0·51033	0·54306	0·46284
						0·43695

$SrCl_2$.
Tabelle 8.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	3·309	0·21503	0·3589	0·57829	0·57722	0·2555
	5·7315	0·38021	0·5248	0·55003	0·53434	0·2287
	13·239	0·93944	0·9592	0·39043	0·42205	0·2914
						0·2585
15°	3·309	0·21524	0·3592	0·67109	0·66491	0·2996
	5·7315	0·38071	0·5253	0·60976	0·61228	0·3216
	13·239	0·94095	0·9602	0·4625	0·47451	0·3293
						0·3168
10°	3·309	0·21555	0·3595	0·78759	0·78130	0·3683
	5·7315	0·38127	0·5258	0·70913	0·71715	0·4010
	13·239	0·94237	0·9612	0·54698	0·54917	0·3881
						0·3858
5°	3·309	0·21591	0·3599	0·92779	0·92696	0·4659
	5·7315	0·38181	0·5263	0·84815	0·84903	0·4699
	13·239	0·94399	0·9623	0·64385	0·64485	0·4693
						0·4683

$MgSO_4$.
Tabelle 9.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	5·9009	0·52075	0·6473	0·47114	0·46254	0·3072
	7·6585	0·68658	0·7783	0·41349	0·42055	0·3295
	10·7765	0·99647	0·9977	0·34596	0·35024	0·3248
						0·3205
15°	5·9009	0·52139	0·6478	0·56054	0·54711	0·3367
	7·6585	0·68722	0·7788	0·48771	0·50028	0·3736
	10·7765	0·9979	0·9986	0·41706	0·42170	0·3622
						0·3575
10°	5·9009	0·52199	0·6483	0·66354	0·65134	0·3956
	7·6585	0·68808	0·7794	0·58579	0·59702	0·4288
	10·7765	0·9994	0·9995	0·49131	0·50581	0·4289
						0·4144
5°	5·9009	0·52272	0·6489	0·76654	0·76417	0·5069
	7·6585	0·68888	0·7800	0·70771	0·69723	0·4972
	10·7765	1·0006	1·0004	0·56871	0·57469	0·5277
						0·5106

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, sind die Abweichungen der einzelnen Konstanten für dieselbe Temperatur bei jeder Salzlösung ziem-

lich unbedeutend, jedenfalls stimmen die Absorptionskoëffizienten, die nach der Formel $\alpha_1 = \alpha - M^{2/3} \times$ konstant berechnet sind, sehr gut mit den nach der Interpolationsformel gefundenen überein. Der Unterschied schwankt zwischen 1—2 %, und nur in seltenen Fällen wird diese Grenze überschritten. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Konstanten bei schwach konzentrierten Lösungen, wo die Anzahl der Molekel im Liter nur 0·3 oder noch weniger beträgt, schwer genau zu bestimmen ist, da hier ein Unterschied im Absorptionskoëffizienten von nur 1 % schon die Konstante bedeutend verändert und dadurch auch den Mittelwert der drei oder vier Konstanten der verschiedenen Lösungen stark beeinflusst. Am deutlichsten kann man es beim schwefelsauren Kalium sehen. Wegen seiner geringen Löslichkeit im Wasser sind nur zwei schwach konzentrierte Lösungen untersucht worden, die Abweichungen der Konstanten sind ziemlich bedeutend, die der Absorptionskoëffizienten aber sehr gering.

Oben ist schon bemerkt worden, dass die Konstanten bei den Salzen der zweibasischen Säuren, wie auch zweiwertigen Metalle, doppelt so gross sind, wie bei den einbasischen; dies trifft ganz genau bei den Sulfaten zu, bei den Chloriden sind sie etwas kleiner.

Die vorliegende Untersuchung war bereits vollendet, als eine Abhandlung von Steiner[1]) über die Absorption von Wasserstoff in Wasser und in wässerigen Lösungen erschien. Steiner hat eine Reihe von Salzen und Zucker einer Untersuchung unterworfen, von jeder Salzlösung aber nur einen Absorptionskoëffizienten bestimmt, auch sind die Absorptionstemperaturen bei den verschiedenen Salzlösungen verschieden. Seine Zahlen ergaben eine Reihe empirischer Sätze, von denen folgende die wichtigsten sind:

1. Die Absorptionserscheinungen beim Zucker weichen vollständig von dem ab, was für Salze gefunden wurde.

2. Die Absorptionskurven der Salze zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine durch Salze der einbasischen Säuren mit den einwertigen Metallen und die andere durch die der zweibasischen Säuren und auch der zweiwertigen Metalle gebildet wird und zwar so, dass der Abfall des Absorptionskoëffizienten in der zweiten Gruppe etwa doppelt so steil ist, wie in der ersten, dass also die beiden Kurvenscharen genähert zur Deckung gebracht werden können, wenn statt nach Molekeln nach Äquivalenten gerechnet wird.

3. Die Absorptionskurven von Magnesium- und Zinksulfat, sowie von Kalium- und Natriumkarbonat fallen fast zusammen.

[1]) Dissertation Strassburg 1894.

Ausserdem findet auch Steiner eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den von Setschenow gefundenen Absorptionskoëffizienten der Kohlensäure und denen des Wasserstoffs.

Die Zahlen von Steiner bestätigen auch die bei den Absorptionskoëffizienten des Stickoxyduls gefundene Gesetzmässigkeit, nur ist hier die Konstante viel kleiner. Ich habe diese Zahlen wie beim Stickoxydul umgerechnet nach der Formel

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{konstant.}$$

In der folgenden Tabelle bezeichnen:

P den Prozentgehalt der Lösung,
M die Anzahl der Molekel im Liter,
$M^{2/3}$ die Anzahl der Molekel in der Flächeneinheit,
α_{15} den Absorptionskoëffizienten bei 15°,
α den Absorptionskoëffizienten von H_2O bei $15° = 0{\cdot}01883$.

	P	M	$M^{2/3}$	α_{15}	$\frac{\alpha - \alpha_{15}}{M^{2/3}}$
				0·0	0·00
KCl	22·92	3·554	2·3289	0892	4255
	19·21	2·909	2·0378	1012	4274
	12·13	1·755	1·455	1279	4151
	7·48	1·051	1·0337	1489	3811
	3·83	0·526	0·65161	1667	3314
KNO_3	21·46	2·430	1·8075	1180	3889
	16·59	1·820	1·4907	1311	3837
	14·26	1·541	1·3342	1391	3687
	8·44	0·879	0·99082	1559	3270
	4·73	0·482	0·61475	1683	3253
K_2CO_3	41·81	4·352	2·6656	0160	64639
	30·99	2·939	2·0578	0285	7788
	24·13	2·156	1·6689	0462	8514
	16·47	1·376	1·2371	0761	9069
	8·83	0·690	0·7808	1183	8964
	4·53	0·341	0·4881	1501	7826
	2·82	0·209	0·35218	1628	7240
$NaCl$	23·84	4·815	2·8514	0595	4517
	14·78	2·801	1·987	0925	4821
	11·09	2·049	1·6132	1130	4667
	4·47	0·825	0·8796	1548	3808
$NaNO_3$	37·43	5·711	3·195	0578	4084
	27·95	3·980	2·5115	0810	4272
	19·77	2·656	1·9178	1052	4333
	11·16	1·413	1·2592	1370	4074
	5·57	0·679	0·77253	1603	3625

	P	M	$M^{2/3}$	α_{15}	$\frac{\alpha - \alpha_{15}}{M^{2/3}}$
				0·0	0·00
Na_2CO_3	11·53	1·218	1·1405	0839	9154
	8·02	0·819	0·8754	1082	9151
	4·64	0·438	0·5767	1385	8635
	2·15	0·207	0·3499	1639	6973
Na_2SO_4	16·69	1·364	1·230	0775	9009
	8·42	0·638	0·7411	1254	8487
	4·58	0·335	0·4823	1519	7546
$LiCl$	14·63	3·734	2·4068	0990	3710
	7·34	1·800	1·4797	1370	3467
	3·48	0·835	0·8867	1619	2977
$MgSO_4$	23·76	2·501	1·8425	0499	7512
	16·64	1·631	1·3856	0797	7838
	10·19	0·936	0·9569	1159	7566
	4·97	0·433	0·5723	1501	6674
$ZnSO_4$	26·51	2·180	1·681	0605	7601
	17·23	1·277	1·177	0961	7833
	12·73	0·899	0·9315	1175	7601
	6·03	0·397	0·5402	1525	6628
$CaCl_2$	26·34	2·962	2·0625	0519	66134
	23·33	2·556	1·8694	0619	67614
	17·52	1·827	1·4945	0839	69857
	11·33	1·122	1·0798	1138	68996
	6·10	0·578	0·69388	1450	62403
	3·47	0·321	0·46882	1619	56312
$C_{12}H_{22}O_{11}$	47·65	1·699	1·4238	0892	69601
	30·08	0·993	0·99533	1284	60182
	16·67	0·520	0·64665	1561	49795

Die Abweichungen der Konstanten sind hier auch wie in meinen Tabellen am bedeutendsten bei den schwach konzentrierten Lösungen. Das ist aber hier vollkommen gerechtfertigt, denn

1. ist es möglich, dass die angegebenen Zahlen für den Prozentgehalt des Salzes in den Lösungen nicht ganz genau sind, da Steiner keine Analysen vornahm, sondern nur die Dichte bei der Beobachtungstemperatur bestimmte, sie dann auf 15° umrechnete und dann den nach den Tabellen von Kohlrausch und Gerlach ihr entsprechenden Prozentgehalt nahm;

2. sind die Absorptionskoëffizienten bei 15° nicht direkt bestimmt worden, sondern von der Beobachtungstemperatur auf 15° umgerechnet worden unter der Annahme, dass der Temperaturkoëffizient für Wasser und Lösungen derselbe ist. Inwieweit dies zulässig ist, ist noch un-

bestimmt, jedenfalls ist die Ungenauigkeit auf einige Prozente zu schätzen. Und diese Ungenauigkeiten beeinflussen, wie wir schon oben bei meinen Tabellen gesehen haben, in hohem Grade die Konstanten.

Die Versuche für diese Arbeit wurden im zweiten chemischen Universitätslaboratorium im Sommersemester 1893 begonnen und im Sommersemester 1894 zu Ende geführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, dem Herrn Geheimrat Prof. Dr. Landolt, sowie Herrn Prof. Dr. Jahn für das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, meinen besten Dank auszusprechen.

Studien über Superoxyd-Elektroden.

Von

Olin Freeman Tower.

Inhalt:

Einleitung.

Wenn wir bisher Elektroden herstellen wollten, die Wasserstoff- oder Hydroxylionen lieferten, so mussten wir Zuflucht zu aus Wasserstoff- resp. Sauerstoffgas hergestellten Elektroden nehmen. Grove[1]) hat diese Elektroden entdeckt und aus ihnen die Gaskette zusammengestellt, und seitdem sind sie von vielen verschiedenen Forschern angewandt worden. Die sich dabei ergebenden Potentialunterschiede stimmen zwar mit den theoretisch berechneten leidlich überein, es schien jedoch wünschenswert, noch andere Elektroden zu haben, die Wasserstoff- resp. Hydroxylionen lieferten und andererseits deren Konzentration auf bequemere Weise zu bestimmen gestatteten.

In der That ist es mir gelungen, Mangansuperoxyd als solche Elektrode zu verwenden, und zwar mit überraschendem Erfolg. Diese Elektrode hat die Eigentümlichkeit, dass sie sich von allen bisher im Gebrauch befindlichen Elektroden durch ihren doppelten Charakter als gleichzeitig Mangan- und Hydroxylionen liefernde Elektrode unterscheidet. Darin ist sie selbstverständlich sowohl von Metallelektroden, z. B. *Zn*, *Cu* u. s. w., die nur Kationen liefern, verschieden, als auch von den Elektroden, die bewegliche Anionen besitzen, z. B. von einem Metall in einem seiner schwerlöslichen Salze, wie *Hg* in *HgCl*.

Immerhin sind die Mangansuperoxydelektroden als Metallelektroden zu klassifizieren, wie der folgende Versuch lehrt. Etwas völlig trockenes aus $MnCl_2$ und $KMnO_4$ dargestelltes Mangansuperoxyd wurde in einem Glasröhrchen zwischen einem Stückchen Zink und einem Stückchen Kupfer sehr stark zusammengepresst, bis die Entfernung zwischen *Zn* und *Cu* etwa 4 mm betrug. Ein sehr empfindliches eingeschaltetes

[1]) Phil. Mag. (3) **14**, 129 (1839); ibid. **21**, 417 (1842); Phil. Trans. **2**, 91 (1843).

Quadrant-Elektrometer zeigte einen Ausschlag von nur etwa 2—4 Millivolt, welcher so gering ist, dass man annehmen darf, dass er vom Glas oder von Verunreinigungen herrührt; denn verhielte sich das Mangansuperoxyd wie ein Elektrolyt, so hätte der Ausschlag sehr bedeutend sein müssen. Die obige Vorrichtung leitete den Strom auch, doch natürlich mit grossem Widerstand, indem der hindurchgeschickte Strom eines Leclanchés an einem Galvanometer einen sehr kleinen Ausschlag ergab. Das Mangansuperoxyd scheint also in trockenem Zustande als Metall[1]) mit sehr grossem Widerstand zu funktionieren. Wie die Elektroden sich als gleichzeitig positive ($\overset{++}{Mn}$)- und negative ($\overset{-}{OH}$)-Ionen liefernd eigentlich verhalten, wird später auseinandergesetzt werden.

Diese Arbeit ist auf Veranlassung und unter der Aufsicht meines hochgeehrten Lehrers, des Herrn Prof. Ostwald ausgeführt worden, und ergreife ich diese Gelegenheit, um ihm meinen herzlichsten Dank für sein liebenswürdiges Interesse und seine Unterstützung auszusprechen.

Versuchsanordnung.

Bevor ich meine Versuche mit verschiedenen Superoxyden anführe, ist es am zweckmässigsten, die Apparate zu beschreiben, die ich bei diesen Versuchen benutzte.

Am bequemsten stellt man sich Superoxydelektroden her, indem man das Superoxyd aus einer Lösung auf Platin niederschlägt. Die dazu dienenden Platinelektroden wurden folgendermassen hergestellt: Streifchen von Platinblech etwa 6—7 mm breit und 3·5 cm lang, an die 8 cm Platindraht geschweisst war, wurden nach sehr sorgfältiger Reinigung zunächst mit Platinschwarz schön überzogen und dann in der Bunsenflamme zum Glühen erhitzt. Man schafft sich auf solche Weise eine Oberfläche, auf der das Superoxyd gut haftet.

Zur Elektrolyse dienten zwei Akkumulatoren mit etwa 4 Volt. Als Messinstrument der Potentialunterschiede benutzte ich das Kompensationselektrometer von Lippman, und zwar die zweite von Ostwald angegebene Form[2]). Die Anordnung des Apparats war auch gleich der von Ostwald beschriebenen[3]). Der Ausschlag des Quecksilbermeniskus in der Kapillare betrug für 0·01 Volt Potentialunterschied 6—8 Skalenteile, daher konnte ich mit Genauigkeit bis zu 0·001 Volt ablesen, was für meinen Zweck hinreichend war.

[1]) Es ist schon bekannt, dass krystallinisches MnO_2 (Pyrolusit) als Metall leitet: Beetz, Pogg. Ann. **158**, 653 (1876).

[2]) Hand- und Hilfsbuch S. 245. [3]) Ibid. S. 253—4.

Als Stromquelle diente gewöhnlich ein Leclanchéelement von etwa 1·3 Volt; genügte dieses nicht, so wurde ein zweites eingeschaltet. Kurz vor und nach jeder Reihe von Messungen wurde das Leclanché mit einem Westonschen Kadmiumelement [1]) verglichen. Dieses Element besitzt den Vorteil, dass es seine elektromotorische Kraft kaum mit der Temperatur ändert, etwa um 0·00007 Volt per Grad. Von Zeit zu Zeit wurde dieses Kadmiumelement mit einigen Ein-Volt-Elementen [2]) verglichen, die sehr genau hergestellt waren. Bei jeder Messung bekam ich innerhalb 0·0005 Volt denselben Wert, nämlich 1·027 Volt, als die elektromotorische Kraft des Elementes.

Der benutzte Widerstandskasten war nach dem in Ostwalds Hand- und Hilfsbuch beschriebenen Muster angefertigt worden.

Sämtliche hergestellten Superoxydelektroden wurden gegen eine Normalelektrode gemessen, die vom Quecksilber-Kalomeltypus [3]) war. Diese Elektrode wurde mit anderen im Laboratorium befindlichen verglichen und stimmte mit diesen bis zu 0·001 bezw. 0·005 Volt überein. Der Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und dem Chlorkalium ist derart, dass das Quecksilber positiv, das Chlorkalium negativ ist, das heisst, dass der positive Strom vom Chlorkalium zum Quecksilber geht. Der Betrag dieses Potentialunterschieds ist, so viel man zur Zeit darüber weiss, 0·56 Volt. Wie später ersichtlich wird, benutzte ich zur theoretischen Vergleichung nur den Unterschied zweier gegen die Normalelektrode gemessener Potentiale, deshalb verschwindet die obige Konstante. Wo ich jedoch den absoluten Potentialunterschied anführe, gebrauche ich den obigen Wert.

Ein kleines etwa 5 cm hohes und 50 ccm enthaltendes Becherglas diente zur Aufnahme der Flüssigkeit, in die die Superoxyd-Elektroden eintauchten. Ein mit $^1/_2$-norm. K_2SO_4 gefüllter Heber verband diese Flüssigkeit mit der Chlorkaliumlösung der Normalelektrode. Die beiden Enden des Hebers wurden zur Vermeidung von Diffusion durch Filtrierpapier verstopft.

Herstellung der Elektroden.

Die Hauptbedinguug für das Gelingen der Versuche war, ein Superoxyd zu gewinnen, welches sich bequem als Elektrode herstellen und anwenden liesse. Ausserdem sollten die Elektroden gegen dieselbe

[1]) Electrician **30**, 741 (1892).
[2]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 233.
[3]) Dasselbe S. 258.

Lösung dasselbe Potential, oder gegen zwei verschiedene Lösungen stets denselben Potentialunterschied zeigen, was später zur Erörterung kommen wird.

Ich beschäftige mich zuerst mit Bleisuperoxyd. Ich überzog Blei und dann Platinstreifen mit PbO_2, bekam jedoch zunächst keine miteinander übereinstimmenden Elektroden, bis ich endlich folgendermassen verfuhr. Eine verdünnte Lösung von Bleinitrat wurde mit einem Überschuss von Salpetersäure behandelt[1]) und dann der Elektrolyse unterworfen, indem die Anode aus einer der schon beschriebenen Platinelektroden[2]) bestand. Ein Strom von 4 Volt durch 20 Ohm Widerstand genügte, um in 5′ die Elektrode schön zu überziehen.

Die so gewonnenen Elektroden blieben in Berührung miteinander in halbnormaler Schwefelsäure stehen, um sich auszugleichen. Nach zwei Tagen lieferten dieselben in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 gegen die normale Elektrode eine sehr konstante elektromotorische Kraft, wie Tabelle 1 darstellt. Die Zahlen sind in Volt ausgedrückt.

Tabelle 1.

PbO_2-Elektroden in einer Lösung von $^1/_2$-norm. H_2SO_4 + etwas $Pb(NO_3)_2$.

Tag nach Herstellung	Elektroden				
	1.	2.	3.	4.	5.
1. Tag	1·868	1·865	1·867	1·862	1·865
2.	1·848	1·847	1·847	1·848	1·848
10.	1·839	1·839	1·838	1·839	1·839
12.	1·841	1·842	1·841	1·841	1·841
20.	1·852	1·852	1·852	1·852	1·851
25.	1·846	1·846	1·847	1·846	1·846

Wie man sieht, stimmen die verschiedenen Elektroden miteinander überein, jedoch ändern sie sich von Tag zu Tag. Dieses schadet aber nichts, denn wenn wir zur Erörterung der Theorie gelangen, werden wir einsehen, dass der absolute Wert des Potentials nicht in Betracht kommt. Um zu sehen, was für ein Verhalten diese Elektroden während allmählicher Verdünnungen zeigten, stellte ich den folgenden Versuch an: Ein 50 ccm Becherglas wurde durch genau kalibrierte 20 ccm Pipetten mit 20 ccm $^1/_5$-norm. Salpetersäure und einer gleichen Menge $^1/_{10}$-norm. Bleinitrats gefüllt, die Elektroden hineingetaucht und dann die elektromotorische Kraft gemessen. Darauf wurde die Hälfte der Flüssigkeit durch eine Pipette herausgenommen und durch dieselbe Menge $^1/_{10}$-norm.

[1]) Classens Elektrolyse S. 87. 88.

[2]) Siehe Seite 18.

Bleinitrats ersetzt. Die elektromotorische Kraft wurde wiederum gemessen, die Verdünnung der Salpetersäure auf dieselbe Weise fortgesetzt u. s. w.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Man sieht sofort, dass die Elektroden sich mit der Flüssigkeit sehr langsam ins Gleichgewicht setzen, so langsam, dass man auf Genauigkeit gar keinen Anspruch machen darf. Andere Bleisuperoxydelektroden zeigten ähnliche Schwankungen, so dass ich von Bleisuperoxyd Abstand nahm und die Versuche mit Mangansuperoxyd fortführte, und zwar mit befriedigendem Erfolg.

Tabelle 2.

Minuten nach erster Ablesung	Konzentration der HNO_3				
	$^1/_{10}$-	$^1/_{20}$-	$^1/_{40}$-	$^1/_{80}$-	$^1/_{160}$-norm.
0	1·698	1·665	1·628	1·595	1·573
1	1·696	1·664	1·627	1·594	1·571
2	1·695	1·663	1·626	1·593	1·570
10	1·688	1·655	1·621	1·592	1·568
20	1·680	1·651	1·617	1·590	1·566
25	1·676	1·649	1·615	1·589	1·566

Eine etwa $^2/_1$-norm. Lösung von Mangansulfat wurde hergestellt und ihr einige Tropfen Schwefelsäure[1]) zugesetzt. Diese Lösung diente während meiner Arbeit als Mangansuperoxydquelle. Zum Gebrauch wurde sie fünfmal verdünnt und dann der Elektrolyse unterworfen. Fünf Minuten lange Dauer des Stromes genügte, um die Platinanode mit einer glänzenden, dunkelgefärbten Schicht von MnO_2 zu überziehen. Eine zu lange Dauer des Stromes ist zu vermeiden, da die Schicht zu dick wird und bei der geringen Leitfähigkeit des MnO_2 Störungen eintreten.

Die Elektroden wurden in Berührung miteinander in $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure aufbewahrt und zeigten nach einem Tage konstante Potentialsprünge, wie man in Tabelle 3 sieht.

Tabelle 3.

MnO_2-Elektroden in einer Lösung von $^1/_2$-norm. H_2SO_4 + etwas $Mn(NO_3)_2$.

Tag nach Herstellung	Elektroden				
	1.	2.	3.	4.	5.
1. Tag	1·682	1·683	1·682	1·682	1·683
2.	1·680	1·679	1·680	1·680	1·680
10.	1·675	1·676	1·676	1·676	1·676
20.	1·678	1·678	1·679	1·679	1·678

[1]) Classens Elektrolyse S. 76.

Ich möchte auch hinzufügen, dass zwei Elektroden, die während der Osterferien sechs Wochen aufbewahrt waren, fast dasselbe Potential ergaben, als einige neu hergestellte. Nach einigen Tagen dauernden Gebrauchs der Elektroden änderten einige davon ihre Farbe, von fast schwarz zu blau, purpurn, oder sogar rot. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf die Reduktion des Mangansuperoxyds zu niedrigeren Oxyden zurückzuführen. Darauf komme ich später zurück.

Diese Elektroden setzen sich mit Lösungen von verschiedenen Stärken ziemlich rasch ins Gleichgewicht, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 4.

Elektromotorische Kraft in $^1/_{10}$-norm. HNO_3 + $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{100}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt.

Minuten von erster Ablesung	Konzentration der HNO_3							
	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$	$^1/_{320}$	$^1/_{640}$	$^1/_{1280}$
0	1·550	1·516	1·482	1·449	1·416	1·384	1·353	1·328
1	1·551	1·514	1·481	1·446	1·413	1·381	1·352	1·323
2	1·552	1·513	1·481	1·445	1·412	1·379	1·350	1·320
3	1·552	1·512	1·480	1·444	1·411	1·378	1·348	1·318
4	1·552	1·512	1·480	1·444	1·411	1·378	1·247	1·317

Zuweilen, besonders bei einigen organischen Säuren, braucht man längere Zeit als vier Minuten um konstante Werte zu bekommen, jedoch nie so viel Zeit, wie bei den Bleisuperoxydelektroden.

Ich stellte auch Elektroden aus Silbersuperoxyd und Thalliumoxyd auf ähnliche Weise und auch durch direkte Oxydation der Metalle[1]) her, konnte dieselben aber nicht benutzen, da sie sehr unbeständig sind und auf die Säuren, selbst äusserst verdünnte, sehr leicht einwirken.

Die folgenden Versuche wurden also nur mit Mangansuperoxydelektroden ausgeführt.

Theoretisches.

Es ist offenbar unmöglich, von vornherein zu sagen, welcher Wert dem Potential zwischen Mangansuperoxyd und einer beliebigen Lösung zukommt, denn derselbe hängt von der unbekannten Lösungstension des Superoxyds ab. Wenn man aber Mangansuperoxyd als Elektroden in zwei Lösungen, die Mangan- und Hydroxylionen in bekannter Menge enthalten, benutzt und die Kette schliesst, so lässt sich die elektro-

[1]) Lieb. Ann. **146**, 263 u. 375 (1868).

motorische Kraft des entstehenden Stromes vermittelst der wohlbekannten, aus dem osmotischen Druck abgeleiteten Formel berechnen.

Zumeist habe ich keine solche Kette benutzt, sondern eine andere Einrichtung hergestellt, die zu demselben Ziel führte. Ich mass nämlich die Potentialsprünge der verschiedenen Lösungen gegen die Normalelektrode. Die Unterschiede dieser Messungen lieferten die gewünschten Werte, das heisst Werte, die der elektromotorischen Kraft einer solchen wie der oben angenommenen Kette entsprechen.

Wenn wir nun eine Konzentrationskette von *Mn*- und *OH*-Ionen enthaltenden Lösungen, deren Elektroden aus Mangansuperoxyd bestehen, betrachten, so wird man gleich einsehen, dass die elektromotorische Kraft sowohl von den *Mn*- als von den *OH*-Ionen herrührt. Wir wollen die Konzentration der *Mn*- resp. *OH*-Ionen in der einen Lösung gleich C_m und C_0, und in der anderen gleich $C_{m'}$ und $C_{0'}$ ansetzen. Die allgemeine Formel für die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten ist

$$n\varepsilon_0\pi = RT\ln\frac{p_1}{p_2}\text{ [1]}.$$

Da nun der osmotische Druck der Ionen ihrer Konzentration proportional ist, und da, wie oben erwähnt, Mangansuperoxydelektroden sowohl *Mn*- wie *OH*-Ionen liefern, und zwar viermal soviel *OH*-Ionen als *Mn*-Ionen, so wird die obige Formel

$$n\varepsilon_0\pi = RT\ln\frac{C_m C_0^4}{C_{m'} C_{0'}^4}. \qquad (1)$$

Wir wollen an dieser Gleichung die Zahlenrechnungen sofort ausführen. E_0 ist die Konstante des Faradayschen Gesetzes, das heisst, die an einem Gramm-Äquivalent haftende Elektrizitätsmenge, 96540 Coul. n ist die Zahl dieser Einheiten für eine Gramm-Molekel des Mangansuperoxyds. Um sie zu bestimmen, müssen wir den an der Elektrode abspielenden Vorgang betrachten. Das Mangansuperoxyd wandelt sich nämlich in *Mn*- und *OH*-Ionen derart um, dass eine Molekel Mangansuperoxyd ein Mangan- und vier Hydroxylionen liefert. Das Manganion ist mit zwei positiven Elektrizitätseinheiten, und die vier Hydroxylionen sind mit je einer negativen Elektrizitätseinheit behaftet. Der Übergang in Ionen findet also nach folgender Gleichung statt: $MnO_2 = \overset{++}{Mn} + 4\,\overset{-}{OH}$, wo + und — positiv resp. negative Einheiten bezeichnen.

Da nun zwei Hydroxylionen sofort das *Mn*-Ion neutralisieren, bleiben noch zwei *OH*-Ionen übrig, die den Strom erzeugen; das heisst,

[1] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 827. Den Faktor η_i habe ich ausgelassen, da ich vorziehe, ihn als Exponent einzuführen.

mit dem Verschwinden jeder g-Mol. MnO_2 geht die Elektrizitätsmenge $-2\varepsilon_0$ durch die Kette in der Richtung MnO_2 — Lösung — Normalelektrode. n ist also gleich -2. Zur weiteren Ausrechnung haben wir für $RT = 2T$ cal.[1]) zu setzen, also bei 14°, 574 cal., da nun eine cal. gleich $4{\cdot}18 \times 10^7$ Erg ist und auch Volt[2]) $\times$ Coulomb $= 10^7$ Erg und $\varepsilon_0 = 96540$ Coul. ist, so erhalten wir für $\frac{RT}{-2\varepsilon_0}$ den Wert $\frac{574 \times 4{\cdot}18}{-2 \times 96540}$ $= -0{\cdot}01242$ Volt. Um zu dekadischen Logarithmen überzugehen, müssen wir noch durch $0{\cdot}4343$ dividieren. Dadurch erhalten wir $-0{\cdot}0286$ Volt, was in Formel (1) eingeführt

$$\pi = -0{\cdot}0286 \log \frac{C_m C_0^4}{C_{m'} C_{0'}^4} \text{ Volt ergiebt.} \qquad (2)$$

Bei sauren Lösungen wissen wir die Konzentration der OH-Ionen nicht direkt, aber, da wir nur mit wässerigen Lösungen zu thun haben, können wir $C_0 \times C_H = k$[3]) setzen, wo C_0 und C_H die Konzentrationen der OH- resp. H-Ionen in der Lösung und k eine Konstante bedeuten. Daher bekommen wir $C_0 = \frac{k}{C_H}$, und ebenfalls für eine andere Lösung $C_{0'} = \frac{k}{C_{H'}}$. Diese Werte können wir in Formel (2) substituieren, und es erfolgt daraus

$$\pi = -0{\cdot}0286 \log \frac{C_m C_{H'}^4}{C_{m'} C_H^4} \text{ Volt,} \qquad (3)$$

eine Formel, die bei sauren Lösungen von beständigem Gebrauch sein wird.

Diese Formeln gelten natürlich nur bei 14°. Meine sämtlichen Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, die nie mehr als $\pm 1°$ von 14° abwich. Solche kleine Abweichungen dürfen, wie man später erfahren wird, ganz ausser Betracht bleiben.

Da nur die Unterschiede der gegen die Normalelektrode abgelesenen Potentialsprünge gelten, so ist es gleichgültig für den vorhandenen Zweck, was die absoluten Beträge dieser Potentialsprünge sind, wenn nur diese Unterschiede zwischen denselben zwei Lösungen stets gleich sind. Um dies klar zu machen, führe ich einige Messungen an.

In der Tabelle 5 unter π stehen die Unterschiede der in den anliegenden Spalten stehenden Werte und stellen Millivolt dar. Diese vier Elektroden lieferten die am weitesten voneinander entfernten Ab-

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 240.

[2]) Internationale Volt. Der Unterschied von legalen Volt ist sehr unbedeutend und liegt innerhalb der Beobachtungsfehler der Messungen.

[3]) Ostwald, Diese Zeitschr. **11**, 524 (1893).

lesungen, die ich traf. Gewöhnlich stimmten diese viel besser überein. Die die kleinsten Ablesungen ergebenden Elektroden hatten schon ziemlich lange seit ihrer Herstellung gestanden. Einige Elektroden, mit denen ich mehrere Tage, besonders in Lösungen von organischen Säuren, gearbeitet hatte, und deren Farbe sich geändert hatte, ergaben manchmal kleinere Unterschiede (π), als die in der Tabelle. Solche Fälle werde ich im nächsten Kapitel behandeln.

Tabelle 5.

Lösung von $^1/_{10}$-norm. HNO_3 und $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{100}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt.

Konzentration HNO_3.

Elektroden	$^1/_{10}$	π	$^1/_{20}$	π	$^1/_{40}$	π	$^1/_{80}$	π	$^1/_{160}$	π	$^1/_{320}$	π	$^1/_{640}$
1	1·602	39	1·563	35	1·528	33	1·495	33	1·462	32	1·430	33	1·397
2	1·593	38	1·555	34	1·521	33	1·488	33	1·455	32	1·423	32	1·391
3	1·565	38	1·527	35	1·492	34	1·458	33	1·425	33	1·392	33	1·359
4	1·545	39	1·506	35	1·471	33	1·438	34	1·404	32	1·372	32	1·340

Theoretische Werte aus Formel (3) berechnet.

		π		π		π		π		π		π	
		39·5		36·3		35·2		34·8		34·6		34·5	

Anwendung in sauren Lösungen.

Wir sind nun in der Lage, die beobachteten Potentialunterschiede bei sauren Lösungen mit den aus der Formel berechneten zu vergleichen.

Sämtliche in diesem Kapitel erwähnte Chemikalien mit Ausnahme der nachfolgenden waren Kahlbaumsche Präparate. Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure wurden von Dr. H. König bezogen. Das Mangannitrat habe ich selbst dargestellt, und zwar dadurch, dass ich eine bekannte Menge HNO_3 auf einen Überschuss von $MnCO_3$ einwirken liess. Nach Beendigung der Reaktion wurde der flüssige Teil durch sorgfältiges Filtrieren vom übrig bleibenden $MnCO_3$ getrennt und dann beliebig verdünnt.

Die Konzentration einer Lösung wird vermittelst Zahlen ausgedrückt werden, die gerade vor dem Symbol des betreffenden Stoffes stehen, und die Bruchteile von g-Mol. in einem Liter Lösung bedeuten. In allen Tabellen unter v wird die Zahl Liter angegeben werden, in denen eine g-Mol. aufgelöst ist.

Wie eine Betrachtung der Formel (3) lehrt, muss die Konzentration der Manganionen auch berücksichtigt werden. Ein Mangansalz wurde also in allen Fällen zugesetzt, und ich nahm an, dass das Salz

völlig dissociiert ist, was in verdünnten Lösungen ziemlich annähernd zutrifft.

Sämtliche Messungen wurden mehrere Male wiederholt, und in den Tabellen ist, wenn nichts anderes angedeutet ist, nur der Durchschnittswert derselben angegeben. Der Beobachtungsfehler liegt gewöhnlich innerhalb ± 1 Millivolt, in den ungünstigsten Fällen beläuft er sich aber auf 2 oder 3 Millivolt.

Tabelle 6.

$^1/_2$-norm. HNO_3 + $^1/_{20}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{10}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt

C_H	C_m	P	π beob.	π ber.
$^1/_2$	$^1/_{20}$	1·732	35	39·5
$^1/_4$	$^3/_{40}$	1·697	33	36·4
$^1/_8$	$^7/_{80}$	1·664	32	35·3
$^1/_{16}$	$^{15}/_{160}$	1·632	30	34·8
$^1/_{32}$	$^{31}/_{320}$	1·602	33	34·6
$^1/_{64}$	$^{63}/_{640}$	1·569	34	34·5
$^1/_{128}$	$^{127}/_{1280}$	1·535	35	34·5
$^1/_{256}$	$^{255}/_{2560}$	1·500	34	34·5
$^1/_{512}$	$^{511}/_{5120}$	1·466	35	34·5
$^1/_{1024}$	$^{1023}/_{10240}$	1·431		

Tabelle 7.

$^1/_2$-norm. HNO_3 + $^1/_{20}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit normaler HNO_3 verdünnt

C_H	C_m	P	π beob.	π ber.
$^1/_2$	$^1/_{20}$	1·734	23	28·6
$^3/_4$	$^1/_{40}$	1·757	16	16·3
$^7/_8$	$^1/_{80}$	1·773	12	12·0
$^{15}/_{16}$	$^1/_{160}$	1·785	10	10·2
$^{31}/_{32}$	$^1/_{320}$	1·795	9	9·4
$^{63}/_{64}$	$^1/_{640}$	1·804	8	9·0
$^{127}/_{128}$	$^1/_{1280}$	1·812	9	8·8
$^{255}/_{256}$	$^1/_{2560}$	1·821	9	8·8
$^{511}/_{512}$	$^1/_{5120}$	1·830		

Tabelle 8.

$^1/_2$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{20}$-norm. $MnSO_4$ mit $^1/_{10}$-norm. $MnSO_4$ verdünnt

C_H	C_m	P	π beob.	π ber.
$^1/_2$	$^1/_{20}$	1·719	30	36·4
$^1/_4$	$^3/_{40}$	1·689	29	32·9
$^1/_8$	$^7/_{80}$	1·660	27	31·6
$^1/_{16}$	$^{15}/_{160}$	1·633	28	30·6
$^1/_{32}$	$^{31}/_{320}$	1·606	31	31·0
$^1/_{64}$	$^{63}/_{640}$	1·575	32	31·5
$^1/_{128}$	$^{127}/_{1280}$	1·543	32	32·3
$^1/_{256}$	$^{255}/_{2560}$	1·511	34	33·0
$^1/_{512}$	$^{511}/_{5120}$	1·477	33	33·4
$^1/_{1024}$	$^{1023}/_{10240}$	1·444		

Tabelle 9.

$^1/_2$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{20}$-norm. $MnSO_4$ mit normaler H_2SO_4 verdünnt

C_H	C_m	P	π beob.	π ber.
$^1/_2$	$^1/_{20}$	1·715	22	28·6
$^3/_4$	$^1/_{40}$	1·737	14	16·3
$^7/_8$	$^1/_{80}$	1·751	11	12·0
$^{15}/_{16}$	$^1/_{160}$	1·762	11	10·2
$^{31}/_{32}$	$^1/_{320}$	1·773	8	9·4
$^{63}/_{64}$	$^1/_{640}$	1·781	9	9·0
$^{127}/_{128}$	$^1/_{1280}$	1·790	9	8·8
$^{255}/_{256}$	$^1/_{2560}$	1·799	8	8·8
$^{511}/_{512}$	$^1/_{5120}$	1·807		

Die obigen Tabellen stellen meine ersten Versuche dar. Unter P sind die Ablesungen gegen die Normalelektrode + 0·56 Volt [1]) angegeben. π ist in Millivolt, wie immer, ausgedrückt. Um π zu berechnen habe ich ausser in Tabelle 8 keine Rücksicht darauf genommen, dass die verschiedenen Stoffe unvollständig dissociiert sind. Hieraus erklären sich die grossen Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten bei den grösseren Konzentrationen. In Tabelle 8 habe

[1]) Siehe Seite 19.

ich beim Rechnen den Dissociationsgrad der Schwefelsäure[1]) berücksichtigt, da sonst die Unterschiede zu bedeutend werden; in Tabelle 9 dagegen, wo die Konzentration der Säure sich nur sehr wenig ändert, habe ich dies unterlassen können. Die Dissociation der Mangansalze übt bei stärkeren Konzentrationen einen bedeutenden Einfluss aus; erst nach der Konzentration $^1/_{160}$ (Tabellen 7 und 9) stimmen die berechneten Werte mit den beobachteten sehr gut überein. Bei den meisten folgenden Versuchen habe ich daher nicht konzentriertere Mangansalzlösung als 0·01-n. gebraucht. Tabelle 5, Seite 25, stellt einen solchen Versuch dar. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist sehr befriedigend.

Um festzustellen, dass die Hydroxylionen viermal so viel als die Manganionen den Potentialunterschied beeinflussen, wie es in der Formel seinen Ausdruck findet, gebe ich die folgende Tabelle an.

Tabelle 10.

$^1/_{20}$-norm. HNO_3 + $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt				$^1/_{20}$-norm. HNO_3 + $^1/_{20}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{20}$-norm. HNO_3 verdünnt			
v HNO_3	P	π beob.	π ber.	v $Mn(NO_3)_2$	P	π beob.	π ber.
20	1·602	32	konstant 34·4	20	1·599	6	konstant 8·6
40	1·570	33		40	1·605	7	
80	1·537	34		80	1·612	7	
160	1·503	35		160	1·619	8	
320	1·468	35		320	1·627	9	
640	1·433	33		640	1·636	9	
1280	1·400	35		1280	1·645	8	
2560	1·365			2560	1·653		

Wie ersichtlich, stimmen Theorie und Thatsachen vortrefflich überein, denn der Potentialunterschied ist, wenn die Konzentration der Säure sich ändert, viermal so gross, als wenn die Konzentration des Mangansalzes die nämliche Veränderung erleidet.

Dass bei diesem letzteren Falle der Potentialunterschied bei $v = 160$ seinen theoretischen Wert noch nicht erreicht hat, bestätigt das, was ich schon über die Dissociation der Mangansalze geäussert habe. Die Salpetersäure ist auch bei $v = 20$ und 40 nicht vollständig dissociiert, aber doch verhältnismässig viel mehr als das Mangansalz.

Zuerst wollte ich gar keine Messungen an Salzsäurelösungen anstellen, da ich dachte, sie würden auf das Mangansuperoxyd einwirken.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 725.

Später aber führte ich solche Bestimmungen aus und werde die Resultate hier mit den für die starken Säuren erhaltenen mitteilen[1]). Die Salzsäure liefert in verdünnten Lösungen sehr gute Resultate und scheint kaum auf die Elektroden einzuwirken. Stärkere Lösungen als 0·2-norm. fangen an anzugreifen, und schon bei normal ist die Einwirkung so stark, dass überhaupt keine Messungen vorgenommen werden können.

Tabelle 11.

$^1/_{10}$-norm. HCl + $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt			
v HCl	P	π beob.	π ber.
10	1·594	30	konstant 34·4
20	1·564	32	
40	1·532	34	
80	1·498	33	
160	1·465	33	
320	1·432	35	
640	1·397	35	
1280	1·362	34	
2560	1·328		

Als ich sah, dass es möglich war Salzsäurelösungen zu messen, hoffte ich den Grad der Hydrolyse der salzsauren Salze der organischen Basen bestimmen zu können. Versuche darüber aber schlugen fehl, da das Mangansuperoxyd dabei sehr rasch reduziert wurde, sogar in 0·02-norm. Lösungen.

Nach den Versuchen mit Salpetersäure stellte ich Versuche mit weniger dissociierten Säuren an, auf deren Dissociation ich stets Rücksicht nehmen musste. Meine Ergebnisse mit Essigsäure sind in den umstehenden Tabellen 12 und 13 angegeben.

c wird stets die Konzentration der betreffenden Säure bedeuten. m ist der Dissociationsgrad der Essigsäure[2]).

Diese beiden Tabellen zeigen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen. In Tabelle 13 haben wir, da die Konzentration der Essigsäure konstant bleibt, denselben Fall, wie in Tabelle 10 (zweite Hälfte), es sind also dieselben Resultate zu erwarten.

Verwickelter werden die Verhältnisse, wenn man die Essigsäure mit Manganacetat anstatt Mangannitrat verdünnt. Dann übt die Kon-

---

[1]) Siehe Tabelle 11.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 670.

Tabelle 12.

$^1/_{20}$-norm. Essigsäure + $^1/_{20}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{10}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt					
c	C_m	P	π beob.	$100\,m$	π ber.
$^1/_{20}$	$^1/_{20}$	1·340	21	1·87	22·5
$^1/_{40}$	$^3/_{40}$	1·319	20	2·63	19·4
$^1/_{80}$	$^7/_{80}$	1·299	18	3·70	18·4
$^1/_{160}$	$^{15}/_{160}$	1·281	17	5·20	18·2
$^1/_{320}$	$^{31}/_{320}$	1·264	19	7·27	18·3
$^1/_{640}$	$^{63}/_{640}$	1·245	18	10·1	18·4
$^1/_{1280}$	$^{127}/_{1280}$	1·227	19	14·0	18·8
$^1/_{2560}$	$^{255}/_{2560}$	1·208	20	19·2	19·4
$^1/_{5120}$	$^{511}/_{5120}$	1·188	20	26·0	20·4
$^1/_{10240}$	$^{1023}/_{10240}$	1·168		34·5	

Tabelle 13.

$^1/_{20}$-n. [illegible] + $^1/_{20}$-n. $Mn(NO_3)_2$ mit [illegible]m. Essigsäure verdünnt			
v $Mn(NO_3)_2$	P	π beob.	π ber.
20	1·336	7	konstant 8·6
40	1·343	7	
80	1·350	8	
160	1·358	8	
320	1·366	9	
640	1·375	8	
1280	1·383	9	
2560	1·392		

zentration der Ac-Ionen [1]) des Manganacetats einen bedeutenden Einfluss auf die Dissociation der Essigsäure aus, den wir durch die Gleichung $m \times n = k$ ermitteln können, wo m gleich die Konzentration der Wasserstoffionen, n gleich die der Ac-Ionen, und k eine Konstante, deren Wert gleich 0·0000178 [2]) ist, bedeuten. In einer Lösung von Essigsäure und Manganacetat besteht n aus zwei Bestandteilen; der eine ist von der Dissociation der Essigsäure, der andere von der des Manganacetats abhängig. Der erste muss selbstverständlich gleich m sein, und den anderen, der gleich der Dissociation des Manganacetats ist, können wir mit α bezeichnen. Die einfachste Formel der Massenwirkung [3]) giebt uns $\frac{mn}{1-m} = vk$, oder $\frac{m(m+\alpha)}{1-m} = vk$, und durch Umformung erhalten wir $m = \frac{1}{2}\sqrt{4vk + (\alpha + vk)^2} - \frac{\alpha + vk}{2}$, woraus m sich leicht berechnen lässt, wenn α bekannt ist. Ich bestimmte also die Leitfähigkeit von Manganacetat nach der in Ostwalds Hand- und Hilfsbuch angegebenen Methode und teile die Resultate in Tabelle 14 mit.

Für $v = 40$ ist $\alpha = 0{\cdot}6$. Mit diesem Wert habe ich m in Tab. 15 berechnet, und daraus π. Wie ersichtlich ist, stimmen diese mit den beobachteten Werten nicht überein. Aber die Sache ist nicht ganz so schlimm, wie sie aussieht, weil die Dissociation des Manganacetats von den Ac-Ionen der Essigsäure wenn auch nicht gerade stark, so doch merkbar beeinflusst wird, was nicht berücksichtigt worden ist. Unter M habe ich $100\,m$ aus dem Potential [4]) berechnet, und wie man sieht, stimmen diese

[1]) Der Säurerest des Acetats ist durch Ac bezeichnet.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 670.

[3]) Nernsts Theoretische Chemie S. 343. 400. 405.

[4]) Nach der Formel Seite 36.

Tabelle 14.

Leitfähigkeit von $Mn(C_2H_3O_2)_2$ bei 15°, $\mu_\infty = 200$			
v	u	α	k
10	82·5	0·41	0·0291
20	102·0	0·51	0·0265
40	119·5	0·60	0·0222
80	134·7	0·675	0·0174
160	149·1	0·745	0·0137
320	160·4	0·80	0·0102
640	171·0	0·855	0·0079
1280	179·5	0·90	0·0068

Tabelle 15.

$^1/_{20}$-norm. Essigsäure + $^1/_{40}$-norm. $Mn(C_2H_3O_2)_2$ mit $^1/_{40}$-norm. $Mn(C_2H_3O_2)_2$ verdünnt					
v Essigsäure	P	π beob.	π ber.	$100\,m$ $\alpha = 0{\cdot}6$	M
20	1·202			0·06	0·07
		18	0		
40	1·184			0·12	0·10
		18	0		
80	1·166			0·24	0·14
		18	0		
160	1·148			0·47	0·20
		17	0		
320	1·136			0·93	0·28
		17	1		
640	1·114			1·83	0·39
		15	3·5		
1280	1·099			3·50	0·58

Werte mit denjenigen unter $100\,m$ zuerst ziemlich gut überein, nehmen aber nicht so schnell zu. Das heisst, die Dissociation des Manganacetats nimmt auch zu, was zu erwarten ist, da die *Ac*-Ionen in der Lösung weniger und weniger werden. Wenn wir ein noch dissociierteres Acetat benutzen, so wird die Sache einfacher und die Übereinstimmung viel besser. Tabelle 16 stellt einen solchen Fall dar. π wurde aus der Formel Seite 29 dadurch berechnet, dass v als konstant betrachtet wurde, indem α variiert. Ich habe Tabelle 17 beigefügt, um in Vergleich mit Tabelle 16 zu zeigen, dass der Zusatz eines von ihren Salzen zu einer völlig dissociierten Säure so gut wie keinen Potentialunterschied hervorbringt, was zu erwarten war.

Tabelle 16.

$^1/_{40}$-norm. Essigsäure + $^1/_{40}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ + $^1/_v$ $NaC_2H_3O_2$			
v $NaC_2H_3O_2$	P	π beob.	π ber.
20	1·095		
		34	34·4
40	1·129		
		35	34·4
80	1·164		
		34	34·4
160	1·198		
		34	33·6
320	1·232		
		30	31·6
640	1·262		
		25	26·5
1280	1·287		

Tabelle 17.

$^1/_{40}$-n. HNO_3 + $^1/_{40}$-n. $Mn(NO_3)_2$ + $^1/_v$ $NaNO_3$	
v $NaNO_3$	P
0	1·506
20	1·505
40	1·505
80	1·505
160	1·506
320	1·506
640	1·506

Es soll hier erwähnt werden, dass Essigsäure das Mangansuperoxyd der Elektroden etwas angreift. Nach einem einige Stunden andauernden Stehen in der Lösung ist das Mangansuperoxyd sichtbar aufgelöst. Wenn man sich aber in acht nimmt, bietet dieses allein keinen Nachteil, da es sehr langsam vor sich geht. Verknüpft damit ist jedoch

eine Reduktionswirkung, die man berücksichtigen muss. Nach öfterem Gebrauch der Elektroden in Essigsäure oder in irgend einer organischen Säure werden die Potentialunterschiede stets kleiner, bis sie endlich der Formel Mn_2O_3 für das Oxyd entsprechen. Ich führe die Ergebnisse mit solchen Elektroden in Salpetersäurelösung in Tabelle 18 an. Die berechneten Werte von π ergeben sich aus der folgenden Formel, die Elektroden von Mn_2O_3 entspricht:

$$\pi = -0{\cdot}0286 \log \frac{C_m C_{H'}^3}{C_{m'} C_H^3}. \tag{4}$$

Diese Formel lässt sich auf eine ganz ähnliche Weise ableiten, wie Formel (3), wenn man berücksichtigt, dass bei Mn_2O_3 die Hydroxylionen sich nur dreimal so schnell bilden, als die Manganionen.

Tabelle 18.

$^1/_{10}$-norm. HNO_3 + $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{100}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt

C_H	C_m	P	π beob.	π ber.
$^1/_{10}$	$^1/_{200}$	1·489	32	30·9
$^1/_{20}$	$^3/_{400}$	1·457	28	27·7
$^1/_{40}$	$^7/_{800}$	1·429	28	26·7
$^1/_{80}$	$^{15}/_{1600}$	1·401	27	26·2
$^1/_{160}$	$^{31}/_{3200}$	1·374	26	26·0
$^1/_{320}$	$^{63}/_{6400}$	1·348	25	25·9
$^1/_{640}$	$^{127}/_{12800}$	1·323	26	25·9
$^1/_{1280}$	$^{255}/_{25600}$	1·297		

Es ist selbstverständlich, dass zwischen diesen Potentialunterschieden und den normalen alle möglichen sich ergeben könnten, je nachdem die Oberflächen der Elektroden gänzlich oder nur teilweise auf Mn_2O_3 reduziert sind. Es ist also notwendig, nachdem die Elektroden in Lösungen von organischen Säuren gebraucht worden sind, eine solche Reihe von Messungen auszuführen, wie in Tabelle 18, um zu erfahren, ob die Elektroden reduziert worden sind, oder nicht. Ich habe im allgemeinen gefunden, dass die schwarzen Elektroden nicht reduziert, die roten und purpurnen aber reduziert worden waren. Diese letzteren wurden also nicht weiter gebraucht.

Ich gebe in Tabelle 19 meine Resultate mit Ameisensäure an. Sie weisen nach, dass die Ameisensäure auf die Elektroden einwirkt, und zwar bei grösseren Verdünnungen sehr bedeutend. Die Elektroden, die nur einmal in Ameisensäure gebracht worden waren, waren nachher zum Gebrauch untauglich, da sie zu stark reduziert waren.

Tabelle 19.

$^1/_{20}$-norm. Ameisensäure + $^1/_{20}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{10}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt

c_a	C_m	P	π beob.	$100\,m$[1])	π ber.
$^1/_{20}$	$^1/_{20}$	1·399	24	6·1	25·7
$^1/_{40}$	$^3/_{40}$	1·375	21	8·5	20·1
$^1/_{80}$	$^7/_{80}$	1·354	18	11·8	19·3
$^1/_{160}$	$^{15}/_{160}$	1·336	16	16·3	19·5
$^1/_{320}$	$^{31}/_{320}$	1·320	16	22·2	20·0
$^1/_{640}$	$^{63}/_{640}$	1·310	10	29·8	20·9
$^1/_{1280}$	$^{127}/_{1280}$	1·303	7	39·2	22·2
$^1/_{2560}$	$^{255}/_{2560}$	1·297	6	50·2	

Bei der Phosphorsäure ist der Fall wieder günstig, und die Resultate stimmen ganz gut, wie man in der Tabelle 20 sieht. Der zweite Teil dieser Tabelle stellt einen dem in Tabellen 10 und 13 ähnlichen Fall dar. Da Phosphorsäure keinen konstanten Wert für k liefert, bestimmte ich ihre Leitfähigkeit bei den gewünschten Konzentrationen. Aus den so erhaltenen Werten für m (Tab. 21) ist π in Tabelle 20 berechnet worden.

Tabelle 20.

$^1/_{50}$-norm. H_3PO_4 + $^1/_{20}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{10}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ verdünnt					$^1/_{20}$-n. $Mn(NO_3)_2$ mit $^1/_{50}$-n. H_3PO_4 (konst.) verdünnt			
c_a	C_m	P	π beob.	π ber.	v $Mn(NO_3)_2$	P	π beob.	π ber.
$^1/_{50}$	$^1/_{20}$	1·444	29	31·7	20	1·437	6	konstant 8·6
$^1/_{100}$	$^3/_{40}$	1·415	28	28·0	40	1·443	7	
$^1/_{200}$	$^7/_{80}$	1·387	29	29·3	80	1·450	8	
$^1/_{400}$	$^{15}/_{160}$	1·358	31	30·4	160	1·458	9	
$^1/_{800}$	$^{31}/_{320}$	1·327	30	32·1	320	1·467	9	
$^1/_{1600}$	$^{63}/_{640}$	1·297	31	32·9	640	1·476	9	
$^1/_{3200}$	$^{127}/_{1280}$	1·266	32	33·5	1280	1·485	9	
$^1/_{6400}$	$^{255}/_{2560}$	1·234			2560	1·493	8	

Tabelle 21.

Leitfähigkeit von H_3PO_4 bei 15°. $\mu_\infty = 330$

v	u	$100\,m$	k
12·5	98·5	29·8	0·0101
25	127	38·5	0·0096
50	161	48·8	0·0093
100	199·5	60·4	0·0092
200	236	71·5	0·0090
400	268	81·2	0·0088
800	291·5	88·3	0·0083
1600	307	93·0	0·0077
3200	317	96·1	0·0074
6400	323	97·9	0·0071

Bisher hat es sich nur um verschiedene Konzentrationen derselben Säure gehandelt. Man könnte erwarten, dass verschiedene Säuren gerade ebenso gut angewendet werden können. Die entstehende elektromotorische Kraft sollte sich aus der Konzentration der Hydroxylionen der in Lösung befindlichen Säuren berechnen lassen, auf dieselbe Weise,

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 672.

wie vorhin. Solche Versuche habe ich gemacht und teile die Resultate in Tabelle 22 mit, und zwar von drei unabhängigen Reihen von Messungen an elf Säuren. Die Potentialunterschiede in den Spalten π_1, π_2 und π_3 stellen die Unterschiede zwischen dem Potential der Salpetersäure und dem der betreffenden Säure dar. Unter „π beob.“ befinden sich die Mittelwerte dieser drei. Die Zahlen in der vorletzten Spalte ($100\,m$) sind aus der von Ostwald[1]) bestimmten Leitfähigkeit dieser Säuren berechnet worden.

Tabelle 22.

Verschiedene Säuren + $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$.

Säuren	v	P_1	π_1	P_2	π_2	P_3	π_3	π beob.	$100\,m$	π ber.
Salpetersäure	20	1·558		1·561		1·554			95·0	
Trichloressigsäure	20	1·555	3	1·556	5	1·551	3	3·7	88·8	3·4
Dichloressigsäure	20	1·538	20	1·542	19	1·535	19	19·3	62·3	21·0
Monochloressigsäure	20	1·474	84	1·475	86	1·470	84	84·7	16·1	86·2
Phosphorsäure	50	1·481	77	1·483	78	1·474	80	78·3	48·8	78·5
Malonsäure	20	1·470	88	1·471	90	1·465	89	89·0	16·3	87·6
Weinsäure	20	1·457	101	1·458	103	1·453	101	101·7	13·0	98·8
Ameisensäure	20	1·423	135	1·431	130	1·423	131	132	6·3	135
Essigsäure	20	1·364	194	1·369	192	1·362	192	193	1·9	195
Salicylsäure	160	1·386	172	1·381	180	1·376	178	177	33·1	164
o-Amidobenzoësäure	160	1·270	288	1·278	283	1·274	280	284	3·4	276

Die Übereinstimmung ist hier nicht so gut wie in den früheren einfacheren Fällen, doch ist sie den Umständen nach befriedigend. Da ein ziemlich grosser Potentialunterschied zwischen einigen dieser Säuren besteht und es einer um so längeren Zeit bedarf, damit sich die Elektroden mit der neuen Lösung ins Gleichgewicht setzen, je grösser der Potentialunterschied dieser gegenüber der alten Lösung ist, so müssen die Elektroden mehrere Minuten in der Lösung stehen bleiben, um konstante Ablesungen zu ergeben. Das Rühren beschleunigt den Vorgang. Einige Säuren wirken jedoch langsam auf das Mangansuperoxyd ein, daher ändert sich einigermassen der Mangangehalt der Lösung, so dass das abgelesene Potential nicht das richtige ist. Infolgedessen bereitete ich in solchen Fällen zwei Lösungen der nämlichen Säure vor. Sobald die Ablesungen mit einer ziemlich konstant wurden, wechselte ich die Lösung, und sodann blieb die Konstanz bestehen.

[1]) Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren: **15.** Band der Abhandlungen der math.-phys. Klasse der kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Nr. 2 (siehe auch: Diese Zeitschrift **3,** 170. 241. 369).

Einfluss der Temperaturänderung.

Um ausfindig zu machen, was für einen Potentialunterschied eine Temperaturänderung hervorbringt, führte ich einige Messungen bei verschiedenen Temperaturen aus, deren Resultate sich in Tabelle 23 befinden. Die benutzte Methode war dieselbe wie früher, ausser dass die die Lösung enthaltenden Bechergläser auf ein Drahtnetz gestellt wurden, um das Erwärmen zu gestatten.

Das Potential der Salpeter- und der Schwefelsäure ändert sich fast gar nicht, das der Phosphorsäure und der Chloressigsäuren schon mehr, und das der drei letzten angegebenen Säuren sehr rasch. In diesem Falle handelt es sich um Reduktion und Auflösen des Mangansuperoxyd, daher habe ich die Beobachtungen auch beim Abkühlen in die Tabelle eingeführt, da sie sehr verschieden von denen beim Erwärmen sind. Beim Erwärmen wird etwas Mangansuperoxyd aufgelöst, und da das Potential desto mehr sinkt, je mehr Mangan in Lösung ist, so sind die Werte beim Abkühlen bedeutend niedriger.

Tabelle 23.

Einfluss der Temperaturänderung auf das Potential.

$^1/_v$-Säuren + $^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$.

Temp.	HNO_3	$^1/_2\,H_2SO_4$	H_3PO_4	Trichloressigsäure	Dichloressigsäure	Monochloressigsäure	Essigsäure $v = 20$		Ameisensäure $v = 20$		Weinsäure $v = 20$	
	$v = 20$	$v = 20$	$v = 50$	$v = 20$	$v = 20$	$v = 20$	Er.	Ab.	Er.	Ab.	Er.	Ab.
14°	1·540	1·532	1·452	1·535	1·518	1·459	1·351	1·340	1·409	1·400	1·439	1·424
20	1·540	1·531	1·450	1·535	1·517	1·458	1·346	1·336	1·406	1·398	1·434	1·421
30	1·540	1·530	1·447	1·534	1·517	1·456	1·337	1·329	1·402	1·395	1·428	1·417
40	1·540	1·529	1·443	1·533	1·515	1·452	1·325	1·320	1·396	1·391	1·415	1·415
50	1·541	1·528	1·439	1·531	1·513	1·447	1·311	1·311	1·385	1·385	stark angegriffen	

Über die Ursache der von den verschiedenen Säuren gezeigten Verschiedenheiten weiss ich nichts genügendes anzugeben. Der Einfluss des Temperaturkoëffizienten des Mangansuperoxyds kann darauf kein Licht werfen, da er zwischen denselben Temperaturen konstant sein und infolgedessen alle Säuren gleich beeinflussen muss. Die Dissociationswärmen der Säuren scheinen auch keine Aufklärung zu geben. Die Formel dafür ist $d_a = \frac{137 - N}{1 - x}$[1], wo N die Neutralisationswärme und x den Dissociationsgrad der Säure bedeuten.

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 96 (1889).

Nun ist es klar, ist N grösser als 137, so wird d_a negativ sein, sonst positiv, und ist d_a negativ, so entwickelt die Säure Wärme bei der Dissociation in ihren Ionen, und muss bei steigender Temperatur in ihrer Dissociation zurückgehen. Dies ist der Fall bei sämtlichen gemessenen Säuren, Salpetersäure ausgenommen, und damit in Übereinstimmung fallen die Werte für den Potentialsprung. Die Ordnung lässt sich aber aus den von Julius Thomsen[1]) für N bestimmten und in der nachstehenden Tabelle 24 angegebenen Zahlen gar nicht erklären. Nach diesen sollten Essigsäure und Ameisensäure die allerkleinsten Änderungen, und Weinsäure eine Änderung in der entgegengesetzten Richtung erleiden, was keineswegs der Fall ist. Der Beobachtungsfehler bei diesen drei Säuren beläuft sich aus vorerwähnten Gründen auf 4 oder 5 Millivolt.

Tabelle 24.

Säuren	N für eine Molekel $NaOH$
HNO_3	137
H_2SO_4	147·5
H_3PO_4	148
Trichloressigsäure	139
Dichloressigsäure	148
Monochloressigsäure	143
Essigsäure	134
Ameisensäure	134·5
Weinsäure	124·5

Kleine Dissociationsgrade.

Betrachtet man die Resultate in Tabelle 22, so lässt sich sogleich einsehen, dass, wenn die Dissociationsgrade dieser Säuren nicht schon bekannt wären, sie aus dem beobachteten Potential berechnet werden könnten.

Zu diesem Zweck wollen wir Formel (3), Seite 24, betrachten. Im Falle unvollständig dissociierter Säuren bestehen C_H und $C_{H'}$ aus dem Produkt zweier Faktoren, wovon der eine die Konzentration der Säure, der andere ihren Dissociationsgrad darstellt. Also ist $C_H = mc$ und $C_{H'} = m'c'$, wo m und m' die Dissociationsgrade und c bez. c' die Konzentrationen der betreffenden Säuren bedeuten. Substituieren wir die Werte in Formel (3), so erhalten wir

$$\pi = 0{\cdot}0286 \log \frac{C_m m^4 c^4}{C_{m'} m'^4 c'^4}. \qquad (5)$$

[1]) Thermochem. Untersuch. I, 294—296.

Wir können das negative Zeichen auslassen, ohne einen Fehler zu begehen, wenn wir verstehen, dass der Strom eine negative Richtung hat.

Um m' auszurechnen, müssen alle übrigen Grössen bekannt sein. Dies ist leicht zu erreichen. Wir können nämlich stets $^1/_{20}\,HNO_3$ als eine der Säuren benutzen, deren Dissociationsgrad m bekannt ist, und als Mangansalz $^1/_{200}\,Mn(NO_3)_2$, welches um weiterer Einfachheit willen in gleicher Menge allen Lösungen zugesetzt wird, das heisst $C_m = C_{m'}$. Da $\log m^4c^4$ für $^1/_{20}\,HNO_3$ gleich 4·71 (Basis 10^{10}) ist, so haben wir an der Stelle von (5)

$$\pi = 0{\cdot}0286\,(4{\cdot}71 - 4\log m' - 4\log c'). \qquad (6)$$

Da nun c', die Konzentration der fraglichen Säure, bekannt ist und auch π, der abgelesene Potentialunterschied, so lässt sich m' sehr leicht aus der obigen Formel berechnen, die durch Umformung

$$\log m' = 8{\cdot}677 - \frac{\pi}{0{\cdot}1144} - \log c' \qquad (7)$$

ergiebt. Hier haben wir also eine sehr praktische Methode, um die Wasserstoffdissociation zu bestimmen.

Da nun die Mangansuperoxydelektroden von der Gegenwart von Metallionen, Wasserstoff- und Manganionen ausgenommen, nicht beeinflusst werden, so können wir diese Methode anwenden, sogar wenn irgend ein beliebiges Metall in der Lösung ist. Das heisst, wir können dadurch die Wasserstoffabspaltung saurer Salze bestimmen, und zwar die der sauren Salze organischer Säuren, welche äusserst gering ist. Die einzige Methode, die bisher darauf angewandt worden ist, ist die von Trevor[1]) benutzte, und besteht eigentlich darin, dass Wasserstoffionen fähig sind, Zucker zu invertieren. Wegen der verhältnismässig geringen Anzahl dieser Ionen in Lösungen von sauren organischen Salzen findet bei gewöhnlicher Temperatur keine messbare Inversion statt, infolgedessen musste Trevor seine Messungen bei 100° ausführen. Die hier angegebene Methode ist deshalb viel bequemer, weil sie gestattet, dass die Messungen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schnelligkeit ausgeführt werden können.

Die sehr geringe Dissociation der Wasserstoffionen saurer Salze hat Ostwald[2]) folgendermassen erklärt. Aus wohlbekannten Gründen wird angenommen, dass die Ionen der Elektrolyte mit elektrischen Ladungen behaftet sind, und man betrachtet die negative Ladung auf dem nega-

---

[1]) Diese Zeitschr. **10,** 321 (1892).

[2]) Berichte der königl. sächs. Ges. d. Wiss. (1891), S. 228; vergl. diese Ztschr. **9,** 553 (1892).

tiven Ion einer Säure als auf der Karboxylgruppe lokalisiert. Die Gegenwart dieser lokalisierten negativen Ladung verhindert notwendigerweise das Auftreten einer zweiten negativen Ladung auf demselben Ion, da zwei negative Ladungen sich abstossen. Daraus folgt also, dass die Wasserstoffabspaltung am zweiten Karboxyl eines sauren Salzes in weit geringerem Grade stattfinden muss, als die immerhin grosse Abspaltung des Metalls vom ersten.

Herrn Trevors Resultate sind in vollständiger Übereinstimmung mit dieser Theorie.

Wie Trevor, benutzte auch ich die Natriumsalze zu meinen Bestimmungen, die auf zweierlei Weisen dargestellt wurden. Erstens wurde eine bestimmte Menge der Lösung einer Säure durch Natronlauge genau neutralisiert, und dann eine gleiche Menge Säure zugesetzt. Zweitens stellte ich zunächst eine 0·1-normale Lösung der Säure her, und dann setzte ich die halbe äquivalente Menge Natronlauge zu. Die auf beide Weisen dargestellten Salze lieferten wesentlich dieselben Potentiale. Die Natronlauge wurde aus metallischem Natrium und destilliertem Wasser hergestellt und durch sehr sorgfältige Filtrierung auf 0·2-norm. eingestellt. Das gewöhnliche destillierte Wasser des Laboratoriums wurde dem Durchsaugen mit kohlensäurefreier Luft unterworfen, bis seine Leitfähigkeit nur 1×10^{-10} bez. 4×10^{-10} betrug, ehe es benutzt wurde. Nachdem die Lösungen dargestellt worden waren, so dass der Indikator nicht weiter gebraucht wurde, war es gleichgültig, wie viel Kohlensäure zugegen war, da sie keinen schätzbaren Einfluss auf die elektromotorische Kraft ausübte, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 25.

Einfluss des Zusatzes von CO_2.

$^1/_{400}$-norm. $Mn(NO_3)_2$ in allen Lösungen.

Elektroden	$^1/_{20}$-norm. Essigsäure			$^1/_{32}$-n. saures Natriummalonat		
	Kohlensäuregehalt			Kohlensäuregehalt		
	keine	etwas	gesättigt	keine	etwas	gesättigt
1.	1·351 V.	1·351 V.	1·350 V.	1·218 V.	1·218 V.	1·217 V.
2.	1·351	1·351	1·351	1·218	1·217	1·217
3.	1·352	1·352	1·352	1·219	1·219	1 218

Die benutzte Äthylmalonsäure verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Stohmann. Die Adipinsäure war ein Schuchardtsches Präparat und die Selensäure aus der hiesigen Fabrik von Dr. H. König. Die übrigen Säuren waren Kahlbaumsche Präparate.

Die Lösungen der sauren Salze wurden nicht eher als 36 Stunden vor dem Gebrauch hergestellt, weil sich nach einigen Tagen Bakterien darin bildeten, die chemische Vorgänge verursachten und dadurch die elektromotorische Kraft bedeutend beeinflussten. Deshalb habe ich bei jeder Wiederholung der Messungen neue Lösungen hergestellt.

Die schwerlöslichen Säuren, nämlich Fumar-, Mesakon-, Adipin-, Kork- und die Phtalsäuren löste ich in heissem Wasser auf und titrierte mit der Natronlauge, während sie noch warm waren. Ihre sauren Salze waren löslich genug, sogar in kaltem Wasser, um keine weitere Schwierigkeit darzubieten. Bei der Paraphtalsäure, die äusserst schwerlöslich ist, konnte ich nur eine 0·0001-norm. Lösung herstellen, infolgedessen sind die damit erhaltenen Resultate nicht sehr zuverlässig. Einige der sauren Salze griffen das Mangansuperoxyd der Elektroden sehr stark an, insbesondere das Oxalat und das Tartrat, und zwar das Oxalat dermassen, dass keine Messungen damit möglich waren. Weniger stark wirkte das Tartrat ein, doch genug, um die Ergebnisse sehr unsicher zu machen, so dass dieselben bloss als grobe Annäherungen angesehen werden dürfen. Die übrigen sauren Salze ergaben aber, obgleich einige davon etwas auf das Superoxyd einwirkten, bei vorsichtiger Handhabung sehr zuverlässige Messungen. Zu diesem Zweck verfolgte ich dasselbe Verfahren[1]), wie bei den Säuren mit kleinem Dissociationsgrade.

Meine Resultate sind in Tabelle 26 angegeben und zwar der Stärke der Dissociation nach mit Ausnahme der Phtalsäuren, die zusammengegeben sind. K ist angegeben, um die relative Stärke der Dissociation der Säuren selber zu zeigen.

Die absoluten Werte der Zahlen in der Spalte „$100\,m$" haben nicht den nämlichen Grad von Wahrscheinlichkeit, wie ihre relativen Werte, und zwar aus folgendem Grunde: weil die Ordnung dieser Zahlen untereinander bei allen Messungen wesentlich dieselbe ist, indem die abso-

---

Erklärung der Symbole in der Tabelle.

P_1, P_2 und P_3 bedeuten Potentialsprünge gegen Normalelektrode, und zwar drei unabhängige, an verschiedenen Tagen ausgeführte Reihen von Bestimmungen. π_1, π_2 und π_3 sind die Unterschiede zwischen den obigen Werten und 1·560 Volt, dem Mittelwerte für $^1/_{20}$-norm. $HNO_3 + {}^1/_{200}$-norm. $Mn(NO_3)_2$. π stellt die Mittelwerte der vorigen dar. Alle sind in Millivolt ausgedrückt.

Unter $100\,m$ befinden sich die aus Formel (7) berechneten Dissociationsgrade. Die von Trevor sind in der nächsten Spalte angegeben.

In der letzten Spalte befinden sich die von Ostwald bestimmten Dissociations-Koëffizienten oder Affinitätsgrössen der Säuren selbst.

---

[1]) Siehe Seite 33.

Tabelle 26.

Wasserstoffdissociation saurer Salze.

Salze	v	P_1	π_1	P_2	π_2	P_3	π_3	π	$100m$	$100m$ Trevor	K Säuren
o-phtalsaures Salz	32	1·240	320	1·241	319	1·245	315	318	0·25	0·19	0·121
	64	1·241	319	1·242	318	1·246	314	317	0·51	0·34	
	128	1·242	318	1·242	318	1·246	314	317	1·03	0·62	
	256	1·242	318	1·241	319	1·245	315	317	2·06		
	512	1·241	319	1·240	320	1·244	316	318	4·03		
m-phtalsaures Salz	128	1·219	341	1·232	328	1·239	321	330	0·79	0·69	0·0287
	256	1·218	342	1·232	328	1·240	320	330	1·59	1·23	
	512	1·215	345	1·230	330	1·237	323	333	2·99		
p-phtalsaures Salz	10000	1·207	353	1·181	379			366	30		
	128(?)							350	0·53		
Korksaures Salz	32	1·131	429	1·129	431	1·124	436	432	0·025	0·03	0·00258
	64	1·132	428	1·131	429	1·126	434	430	0·053	0·05	
	128	1·133	427	1·133	427	1·127	433	429	0·11	0·10	
	256	1·134	426	1·133	427	1·129	431	428	0·22	0·20	
	512	1·134	426	1·132	428	1·130	430	428	0·44		
Adipinsaures Salz	32	1·134	426	1·132	428	1·139	421	425	0·029	0·04	0·00371
	64	1·135	425	1·134	426	1·141	419	423	0·061	0·07	
	128	1·137	423	1·136	424	1·143	417	421	0·13		
	256	1·139	421	1·138	422	1·143	417	420	0·26		
	512	1·139	421	1·137	423	1·143	417	420	0·52		
Brenzweinsaures Salz	32	1·142	418	1·140	420	1·143	417	418	0·034	0·04	0·0086
	64	1·143	417	1·142	418	1·144	416	417	0·069	0·08	
	128	1·144	416	1·143	417	1·147	413	415	0·14	0·15	
	256	1·145	415	1·144	416	1·148	412	414	0·29		
	512	1·145	415	1·143	417	1·149	411	414	0·58		
Glutarsaures Salz	32	1·144	416	1·139	421	1·143	417	418	0·034	0·04	0·00475
	64	1·146	414	1·140	420	1·145	415	416	0·070	0·07	
	128	1·147	413	1·142	418	1·148	412	414	0·15	0·13	
	256	1·149	411	1·143	417	1·151	409	412	0·30		
	512	1·150	410	1·144	416	1·151	409	412	0·60		
Bernsteinsaures Salz	32	1·150	410	1·148	412	1·145	415	413	0·037	0·05	0·00665
	64	1·151	409	1·149	411	1·147	413	411	0·078	0·08	
	128	1·153	407	1·151	409	1·147	413	410	0·16	0·14	
	256	1·153	407	1·151	409	1·147	413	410	0·32	0·33	
	512	1·152	408	1·151	409	1·147	413	410	0·63		
Äthylmalonsaures Salz	32	1·180	380	1·186	374	1·187	373	376	0·079	0·07	0·127
	64	1·181	379	1·188	372	1·189	371	374	0·16	0·13	
	128	1·182	378	1·188	372	1·189	371	374	0·32	0·21	
	256	1·183	377	1·190	370	1·190	370	372	0·68		
	512	1·183	377	1·190	370	1·191	369	372	1·36		
Äpfelsaures Salz	32	1·199	361	1·197	363	1·193	367	364	0·10		0·0395
	64	1·200	360	1·199	361	1·195	365	362	0·21		
	128	1·202	358	1·200	360	1·197	363	360	0·43		
	256	1·202	358	1·201	359	1·196	364	360	0·87		
	512	1·201	359	1·199	361	1·194	366	362	1·66		

Salze	v	P_1	π_1	P_2	π_2	P_3	π_3	π	$100m$	$100m$ Trevor	K Säuren
Citrakonsaures Salz	32	1·207	353	1·202	358	1·202	358	356	0·12	0·12	0·340
	64	1·209	351	1·203	357	1·204	356	355	0·24	0·21	
	128	1·211	349	1·204	356	1·206	354	353	0·50	0·33	
	256	1·211	349	1·204	356	1·204	356	354	0·98	0·59	
	512	1·206	354	1·202	358	1·203	357	356	1·89		
Malonsaures Salz	32	1·211	349	1·214	346	1·215	345	347	0·14	0·14	0·158
	64	1·212	348	1·216	344	1·217	343	345	0·29	0·21	
	128	1·213	347	1·218	342	1·218	342	344	0·60	0·35	
	256	1·214	346	1·217	343	1·217	343	344	1·20		
	512	1·213	347	1·215	345	1·215	345	346	2·30		
Maleïnsaures Salz	32	1·209	351	1·213	347	1·219	341	346	0·14	0·24	1·17
	64	1·210	350	1·215	345	1·222	338	344	0·30	0·39	
	128	1·212	348	1·216	344	1·225	335	342	0·62	zer-	
	256	1·212	348	1·215	345	1·226	334	342	1·25	setzt	
	512	1·210	350	1·213	347	1·225	335	344	2·40	sich	
Mesakonsaures Salz	32	1·245	315	1·250	310	1·239	321	315	0·27	0·27	0·079
	64	1·247	313	1·251	309	1·240	320	314	0·55	0·44	
	128	1·247	313	1·251	309	1·241	319	314	1.10	0·79	
	256	1·245	315	1·250	310	1·238	322	316	2·10	1·38	
	512	1·242	318	1·246	314	1·235	325	319	3·95		
Fumarsaures Salz	32	1·283	277	1·275	285	1·276	284	282	0·52	0·51	0·093
	64	1·281	279	1·274	286	1·275	285	283	1·03	0·85	
	128	1·279	281	1·273	287	1·273	287	285	1·96	1·46	
	256	1·277.	283	1·271	289	1·269	291	288	3·69	2·56	
	512	1·274	286	1·267	293	1·266	294	291	6·95		
H_2NaPO_4	32	1·287	273	1·290	270	1·290	270	271	0·65		
	64	1·279	281	1·280	280	1·282	278	280	1·09		
	128	1·269	291	1·270	290	1·271	289	290	1·78		
	256	1·256	304	1·259	301	1·259	301	302	2·79		
	512	1·242	318	1·245	315	1·243	317	317	4·14		
Weinsaures Salz	32	1·334	226	1·320	240	stark		233	1·40		0·097
	64	1·331	229	1·319	241	angreifend		235	2·69		
$HNaSO_4$	32	1·476	84	1·475	85	1·480	80	82	29·2	27·2	
	64	1·454	106	1·450	110	1·457	103	106	36·0	33·9	
	128	1·428	132	1·425	135	1·429	131	133	41·9	42·4	
	256	1·400	160	1·395	165	1·402	158	161	47·7		
	512	1·371	189	1·365	195	1·373	187	190	53·3		
	1024	1·341	219	1·337	223	1·345	215	219	59·3		
$HNaSeO_4$	32	1·475	85	1·476	84	1·480	80	83	28·7		
	64	1·451	109	1·454	106	1·457	103	106	36·0		
	128	1·425	135	1·427	133	1·430	130	133	41·9		
	256	1·398	162	1·399	161	1·403	157	160	48·8		
	512	1·371	189	1·370	190	1·374	186	188	55·5		
	1024	1·343	217	1·342	218	1·349	211	215	64·3		

luten Werte vom Potential der Salpetersäure abhängen, das absolut zu bestimmen nicht möglich ist. Ich habe 1·560 Volt, den Mittelwert meiner Messungen, als den wahrscheinlichsten angenommen, welcher nicht weit vom richtigen liegen kann.

Vergleicht man meine Zahlen mit den Trevorschen, so ist die Übereinstimmung in den meisten Fällen sehr auffallend. Die bemerkbarste Ausnahme findet sich bei den Salzen der Phtalsäuren. Die Werte sind nicht allein bedeutend verschieden, sondern auch ihre Verhältnisse miteinander sind umgekehrt. Herr Trevor fand die Dissociationsgrade der zwei von ihm untersuchten Salze beim nämlichen Verdünnungsgrade fast gleich, und zwar den des Metasalzes etwas grösser. Ich habe dagegen gefunden, dass diese Grössen weiter voneinander liegen, und dass das Orthosalz am meisten dissociiert ist. Ich habe diesen Fall natürlich sehr eingehend untersucht, trotzdem fand ich keine Lösung des Orthosalzes, die einen kleineren Dissociationsgrad ergab, als irgend welche Lösung des Metasalzes, obgleich ich noch drei Lösungen von beiden herstellte. Bei allen diesen Messungen bekam ich Resultate, die nicht wesentlich verschieden von denjenigen in der Tabelle waren. Ich habe die Verdünnung des m-Salzes bis zu $v = 8192$ getrieben und von den so erhaltenen Werten π und m bei $v = 128$ für das p-Salz extrapoliert. Diese Zahlen sind natürlich nicht sehr zuverlässig, doch verstärken sie die Wahrscheinlichkeit, dass die sauren Salze der Phtalsäuren nach derselben Ordnung dissociiert sind, wie die Säuren selber und nicht umgekehrt, wie Trevor fand.

Das verstösst augenscheinlich gegen die früher erwähnte Theorie. Denn es folgt daraus, da die negative Ladung auf dem Karboxyl lokalisiert ist, dass, je weiter die zwei Karboxyle eines sauren Salzes voneinander getrennt sind, um so geringer der Einfluss ist, den sie aufeinander ausüben, und dass infolgedessen die Wasserstoffionen um so mehr dissociiert sind. Wir wissen aber überhaupt nicht viel Genaues über die Struktur der Molekeln, so dass dies kein Widerspruch gegen die Theorie sein muss. Jedenfalls würden andere Untersuchungen hierüber wünschenswert sein.

In solchen festgestellten Fällen, wie bei den Säurenpaaren Citrakon-, Mesakonsäure und Maleïn-, Fumarsäure bestätigen meine Resultate die Trevorschen vortrefflich und stimmen mit der Theorie[1]) völlig überein.

Meine Werte für m beim maleïnsauren Salze sind etwas verschieden

[1]) Trevor, Diese Zeitschr. **10**, 350 (1892).

von denen von Trevor. Hier habe ich auch sorgfältige Wiederholungen der Messungen durchgeführt, habe aber die früheren nur bestätigt. Bei Trevor erlitt diese Säure bei $v = 128$ Zersetzung. Es ist möglich, dass dieselbe schon bei niedrigerer Verdünnung genügend eintrat, um die Dissociation zu beeinflussen, ohne merkbar zu sein; denn man soll sich daran erinnern, dass Trevor bei 100° arbeitete. Trotz dieser Verschiedenheit existiert noch die erwähnte allgemeine Beziehung zwischen der Wasserstoffdissociation des maleïnsauren Salzes und der des fumarsauren.

Man sieht in Tabelle 26, dass meine Werte für m schneller bei steigender Verdünnung zunehmen, als die Trevorschen. Dass die Dissociation in solchen Fällen proportional dem Volum (v) steigen sollte, hat Noyes[1]) aus der Massenwirkung schon erwiesen. Die zu erwartenden Abweichungen sollten, wie bei den Trevorschen Zahlen, etwas unter dem theoretischen Wert liegen; sie liegen aber thatsächlich darüber. Dass diese Abweichungen bei den Salzen der schwächeren Säuren stets in derselben Richtung lagen, führte mich zu der Meinung, dass sie einen allgemeinen Grund hätten, welchen ich in der Massenwirkung gefunden zu haben glaube.

In meinen Lösungen war ausser den sauren Salzen Mangannitrat, und zwar bei jeder Konzentration der ersteren dieselbe Menge des letzteren, nämlich $^1/_{200}$ Mol. Wenn wir das saure Salz allein betrachten, dessen Formel wir $HNaAc$[2]) schreiben können, dürfen wir annehmen, dass einige Molekeln als undissociiertes $\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\!>\!Ac$ bleiben werden. Aber gleichzeitig ist in der Lösung Mangannitrat $Mn\!<\!\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix}$, das grösstenteils in den Ionenzustand übergegangen ist. Da nun Natrium stärker positiv als Mangan ist, so wird nahezu alles Natrium in seine Ionen übergehen, und an Stelle des undissociierten $\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\!>\!Ac$ wird $\begin{matrix} H\!>\!Ac \\ Mn \\ H\!>\!Ac \end{matrix}$ sich bilden. Es ist wohlbekannt, dass Mangansalze nicht so stark dissociiert sind, wie Natriumsalze. Es folgt auch aus unserer Theorie, und ich habe es ausserdem experimentell nachgewiesen[3]), dass bei sauren Salzen mit steigender Dissociation des Metalls die des Wasserstoffs zurückgeht und umgekehrt.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 495 (1893).

[2]) Ac bedeutet wie vorher den Säurerest, aber hier zweiwertig. $HNaAc$ wird das saure Salz im allgemeinen bedeuten, indem $\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\!>\!Ac$ bloss den undissociierten Teil bedeutet.

[3]) Siehe Seite 45.

Wir wollen nun die Lösung bei wachsender Verdünnung betrachten. Zuerst haben wir $^1/_{32}\, HNaAc$ und $^1/_{100}\, \{^1/_2\, Mn(NO_3)_2\}$. In diesem Falle wird die gebildete Menge $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Mn}{>}Ac_2$ im Verhältnisse zu der Menge $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Na}{>}Ac$ klein sein. Nach der ersten Verdünnung haben wir nur $^1/_{64}\, HNaAc$ und dieselbe Menge Mangannitrat wie vorher, infolgedessen wird die Menge $\genfrac{}{}{0pt}{}{Na}{H}{>}Ac$ sich vermindern und das $\genfrac{}{}{0pt}{}{Mn}{H_2}{>}Ac_2$ im wesentlichen konstant bleiben, das heisst, das $\genfrac{}{}{0pt}{}{Mn}{H_2}{>}Ac_2$ existiert in relativ grösserem Verhältnisse wie vorher. Nach der zweiten Verdünnung haben wir $^1/_{128}\, HNaAc$ und noch dieselbe Quantität Mangannitrat. Jetzt ist die Quantität $HNaAc$ so gering geworden, dass genügende Manganionen vorhanden sind, um alle Natriumionen zu ersetzen, so dass fortan (nahezu) kein undissociiertes $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Na}{>}Ac$ bestehen kann. Bei weiterer Verdünnung muss man erwarten, dass das Verhalten ganz dasselbe sein wird, als hätten wir vom Anfang an nur mit dem sauren Mangansalze zu thun.

Diese Betrachtungen führen uns zu folgenden Schlüssen. Da nach der ersten Verdünnung das saure Mangansalz in relativ grösserem Verhältnisse, als zuvor, vorhanden ist, so ist die Dissociation des Metalls relativ nicht so gross, und infolgedessen ist die Wasserstoffdissociation relativ grösser. Nach der zweiten Verdünnung tritt das Gleiche ein, und nun muss die Dissociation normal vor sich gehen.

Ein Blick auf Tabelle 26 scheint diese Schlüsse zu bestätigen. Bis zu $v = 128$ bezw. 256 bei den Salzen der organischen Säuren nimmt die Wasserstoffdissociation rascher als das Volum zu, nachher aber langsamer.

Um weiter zu sehen, wie die Thatsachen mit unseren Betrachtungen übereinstimmen, habe ich einige Messungen mit sauren Baryumsalzen ausgeführt und teile die Resultate in der Tabelle 27 mit. Ich habe gerade diese Salze gebraucht, weil sie aus dem Baryumhydroxyd leicht herstellbar sind, und auch deshalb, weil man wohl annehmen darf, dass die Dissociation der in Frage kommenden Baryumsalze nicht sehr verschieden ist von der der entsprechenden Mangansalze. Ist dies der Fall, so ist das Baryumsalz für unseren Zweck eben so brauchbar, als ob wir das saure Mangansalz verwendeten. Die sauren Baryumsalze wurden auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Natriumsalze. Gleichzeitig und mit den nämlichen Elektroden führte ich auch eine ähnliche Reihe Beobachtungen mit den entsprechenden Natriumsalzen zum Vergleich durch, deren Resultate in derselben Tabelle angegeben sind.

Tabelle 27.

Wasserstoffdissociation saurer *Na*- und *Ba*-Salze.							
Salze	v	P Bayrum	π	$100\,m$	P Natrium	π	$100\,m$
Brenzweinsäure	32	1·147	413	0.037	1·142	418	0·034
	64	1·147	413	0·074	1·144	416	0·070
	128	1·146	414	0·15	1·145	415	0·14
	256	1·145	415	0·28	1·145	415	0·28
	512	1·144	416	0·56	1·145	415	0·56
	1024	1·142	418	1·05	1·143	417	1·10
Citrakonsäure	32	1·212	348	0·14	1·205	355	0·12
	64	1·210	350	0·27	1·206	354	0·25
	128	1·207	353	0·50	1·207	353	0·50
	256	1·204	356	0·95	1·205	355	0·96
	512	1·201	359	1·77	1·203	357	1·84
	1024	1·198	362	3·32	1·200	360	3·47
Malonsäure	32	1·216	344	0·15	1·211	349	0·14
	64	1·216	344	0·30	1·213	347	0·29
	128	1·215	345	0·59	1·215	345	0·60
	256	1·214	346	1·15	1·214	346	1·15
	512	1·211	349	2·15	1·212	348	2·20
	1024	1·208	352	4·08	1·209	351	4·16
Fumarsäure	32	1·282	278	0·57	1·278	282	0·52
	64	1·280	280	1·09	1·277	283	1·03
	128	1·277	283	2·06	1·276	284	2·01
	256	1·274	286	3.85	1·274	286	3·85
	512	1·269	291	6·95	1·270	290	7·12
	1024	1·264	296	12·6	1·264	296	12·6

Theoretischer Fall			
Saures Natrium-citrakonat			
v	P	π	$100\,m$
32	1·205	355	0·12
64	1·203	357	0·23
128	1·200	360	0·44
256	1·197	363	0·83
512	1·194	366	1·56
1024	1·191	369	2·95

Die Ergebnisse sind sehr befriedigend und scheinen die obigen Schlüsse zu bestätigen, da von $v = 128$ an die Ablesungen mit beiden Salzen fast gleich sind. Die Abweichungen von der Noyesschen Theorie liegen auch in der erwarteten Richtung. Man muss also richtiger sagen, dass sämtliche Resultate in Tabelle 26 die Wasserstoffdissociation der sauren Mangansalze darstellen, und nicht die der Natriumsalze.

In Tabelle 27 habe ich einen theoretischen Fall mit dem Natriumcitrakonat beigefügt, in welchem bei den successiven Verdünnungen dieselben Potentialunterschiede sich berechnen, wie mit dem Baryumsalze. Die Abweichungen von der Noyesschen Theorie sind also hier in der erwarteten Richtung, und die Werte von m stimmen mit den von Trevor etwas besser überein.

Um dieses Gebiet eingehender zu untersuchen, stellte ich einige Versuche mit sauren Sulfaten an. Die Resultate sind in Tabelle 28 angegeben. P stellt den Mittelwert von drei unabhängigen Beobachtungsreihen dar.

Tabelle 28.

Saure Sulfate + $^1/_{200}$-n. $Mn(NO_3)_2$. π bezogen auf $^1/_{20}$-n. HNO_3 wie vorher.

v für 1 H	Saures Kaliumsulfat			Saures Natriumsulfat			Saures Magnesiumsulfat		
	P	π	$100m$	P	π	$100m$	P	π	$100m$
32	1·477	83	28·9	1·478	82	29·2	1·483	77	32·7
64	1·454	106	36·0	1·454	106	36·0	1·460	100	40·7
128	1·426	134	40·9	1·427	133	41·9	1·435	125	49·4
256	1·397	163	45·8	1·399	161	47·7	1·410	150	59·2
512	1·369	191	52·2	1·370	190	53·3	1·384	176	70·5
1024	1·341	219	59·3	1·341	219	59·3	1·356	204	80·2
	Saures Aluminiumsulfat			Saures Kupfersulfat					
32	1·483	77	32·7	1·484	76	33·5			
64	1·461	99	41.6	1·461	99	41·6			
128	1·437	123	51·1	1·436	124	50·2			
256	1·411	149	60·6	1.412	148	61·9			
512	1·383	177	67·8	1·385	175	73·0			
1024	1·355	205	78·5	1·357	203	81·9			

Wie man sieht, liefern das Kalium- und das Natriumsalz fast gleiche Werte für m. Diese Werte sind aber kleiner, als die der übrigen Salze, die wiederum untereinander ziemlich gleich sind. Der Grund dafür ist der schon früher erwähnte: da Kalium und Natrium in höherem Grade dissociiert sind als Magnesium, Aluminium und Kupfer, so ist die Wasserstoffdissociation bei den Salzen der ersteren geringer, als bei den der letzteren. Das Mangansalz in der Lösung spielt keine solche störende Rolle hier, wie bei den sauren organischen Salzen; wahrscheinlich deswegen, weil die Sulfate vollständiger dissociiert sind. Dieser abnehmende Einfluss des Mangannitrats war schon beim sauren Fumarat merkbar.

Alkalische Lösungen.

Bis jetzt haben wir uns mit sauren Lösungen allein beschäftigt. Wir wollen uns jetzt noch zu alkalischen Lösungen wenden und werden auch hier mit den Superoxydlösungen brauchbare Resultate erhalten.

Bei der ersten Betrachtung scheint sich eine Schwierigkeit einzustellen; es bilden nämlich die Alkalien Niederschläge mit dem Mangangehalt der Lösungen. Die Anwesenheit des Mangansalzes ist aber notwendig, sonst wird der Wert für den Potentialunterschied gänzlich unbestimmt. Diese Schwierigkeit verschwindet aber, wenn wir nur berücksichtigen, dass kein Stoff gänzlich unlöslich ist[1]). Sättigen wir die

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 878.

alkalischen Lösungen mit Manganhydroxyd, so können wir die elektromotorische Kraft folgenderweise berechnen. Aus dem Gesetze der Massenwirkung bei gesättigten Lösungen haben wir, dass das Produkt der Ionen der sättigenden Substanz konstant ist, oder für $Mn(OH)_2$ $C_m \times C_0^2 = k$, wo C_m und C_0 wie vorher die Konzentrationen der Mn- resp. OH-Ionen bedeuten. Daher erhalten wir $C_m = \frac{k}{C_0^2}$ und in einer andern Lösung $C_{m'} = \frac{k}{C_{0'}^2}$. Wenn wir diese Werte in Formel (2), S. 24, substituieren, bekommen wir

$$\pi = -0{\cdot}0286 \log \frac{C_0^2}{C_{0'}^2}. \tag{8}$$

Diese Formel sollte den Potentialunterschied ergeben, der zwischen zwei alkalischen Lösungen entsteht, deren Hydroxylionenkonzentration C_0 bezw. $C_{0'}$ beträgt, vorausgesetzt, dass die beiden Lösungen mit $Mn(OH)_2$ gesättigt sind.

Um die Richtigkeit dieser Formel experimentell nachzuweisen, verfuhr ich gerade wie mit sauren Lösungen, ausser dass der die Lösungen mit dem Chlorkalium der Normalelektrode verbindende Heber mit $^1/_{10}$-norm. KOH anstatt $^1/_2$-norm. K_2SO_4 gefüllt wurde.

Die Lösungen wurden sämtlich mit kohlensäurefreiem Wasser, die Natronlauge aus metallischem Natrium hergestellt. Die Kalilauge war ein Kahlbaumsches aus Alkohol krystallisiertes Präparat. Die übrigen Hydroxyde stammten von Dr. H. König. Zu allen wurden ein paar Tropfen Mangannitrat zugesetzt, bis ein Niederschlag entstand. Zuerst benutzte ich MnO_2, um die Lösung mit Hydroxyd zu sättigen, erhielt aber dabei überhaupt keine konstanten Resultate, so dass ich diese Methode verliess, um mich zu der vorher angegebenen Methode zu wenden.

Stärkere Lösungen von Hydroxyden als 0·1 normal konnte ich mit Sicherheit nicht benutzen, weil die Ablesungen nicht konstant wurden.

Tabelle 29 stellt meine Resultate dar. Aus der Form der Formel (8) sieht man sofort, dass bei gleichem Konzentrationsverhältnisse der Hydroxylionen die Potentialunterschiede gleich sein sollen. Da bei meinen Versuchen dieses Verhältnis gleich $^1/_2$ ist, so sollen die Potentialunterschiede, ausser bei Ammoniak, gleich 17·2 Millivolt sein. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend, mit Ausnahme der Kadmium- und Baryumhydroxyde bei $v = 1280$ und 2560. Diese Ausnahmen zeigten sich bei jeder Wiederholung der Messunger, und ich glaube den Grund dafür in der Unreinheit der angewandten Präparate

suchen zu müssen, da der Einfluss bei höherer Verdünnung stärker zum Ausdruck kam.

Tabelle 29.

Potentialunterschiede mit Hydroxyden.

v	KOH		$NaOH$		$^1/_2 Ba(OH)_2$		$^1/_2 Sr(OH)_2$		$^1/_2 Ca(OH)_2$	
	P	π	P	π	P	π	P	π	P	π
10	0·696		0·699		—		—		—	
20	0·711	15	0·713	14	0·715		—		—	
40	0·729	18	0·730	17	0·732	17	0·734		—	
80	0·746	17	0·747	17	0·750	18	0·751	17	0·750	
160	0·763	17	0·765	18	0·767	17	0·768	17	0·767	17
320	0·781	18	0·782	17	0·786	19	0·785	17	0·785	18
640	0·799	18	0·800	18	0·803	17	0·803	18	0·802	17
1280	0·817	18	0·818	18	0·814	11	0·820	17	0·814	12
2560	0·834	17	0·836	18	0·823	9	0·838	18	0·824	10

Ammoniumhydroxyd

v	P	π beob.	$100\,m$	π ber.
10	0·775		4·1	
20	0·784	9	5·7	9·0
40	0·794	10	7·9	9·1
80	0·805	11	10·9	9·2
160	0·815	10	15·1	9·1
320	0·826	11	20·7	9·4
640	0·835	9	28·0	9·7
1280	0·845	10	38·0	9·6

Ein interessanter Fall ist das Ammoniak. Sein höheres Potential entspricht seinem kleinen Dissociationsgrade, und die Potentialunterschiede stimmen mit denen ziemlich gut überein, die sich aus Kohlrauschs[1]) Angaben über die Dissociation berechnen.

Es mag noch erwähnt werden, dass diese Resultate die Mittelwerte von mehreren unabhängigen Messungen darstellen. Hier wie bei den Säuren waren die erhaltenen absoluten Werte des Potentials beträchtlich verschieden, ihre Unterschiede stimmten aber stets gut überein.

Dissociation des Wassers.

Wenn ich mit Superoxydelektroden das Potential einer Lösung messe, deren Hydroxylionenkonzentration bezw. Wasserstoffionenkonzentration bekannt ist, und dann das Potential einer völlig neutralen Lösung, so kann ich aus dem Unterschied dieser beiden die Konzentration

[1]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

der Hydroxyl- bezw. Wasserstoffionen der neutralen Lösung, das heisst, die Dissociation des Wassers berechnen.

Zu diesem Zweck wollen wir Formel (3), Seite 24, benutzen, nämlich:

$$\pi = 0{\cdot}0286 \log \frac{C_m C_{H'}^4}{C_{m'} C_H^4}.$$

Bei der Herstellung der Lösungen können wir dafür sorgen, dass $C_m = C_{m'}$ sein wird. Da $C_{H'}$, die Konzentration der Wasserstoffionen in einer sauren Lösung, bekannt ist, so haben wir also durch Umformung:

$$\log C_H = \log C_{H'} - \frac{\pi}{0{\cdot}1144}. \qquad (9)$$

Eine neutrale Lösung von $^1/_{200}$ $Mn(NO_3)_2$ ergab ein Potential von 0·870 Volt. Das mittlere Potential für $^1/_{20}$ HNO_3 + $^1/_{200}$ $Mn(NO_3)_2$ ist 1·560 Volt. Der Unterschied ist 0·690. Dies ergiebt für die Dissociation des Wassers $4{\cdot}4 \times 10^{-8}$.

Kohlrausch[1]) hat mit äusserst reinem Wasser bei 18° durch Leitfähigkeit $8{\cdot}0 \times 10^{-8}$ erhalten, die kleinste bis jetzt gefundene Zahl. Das von mir benutzte Wasser machte natürlicherweise keinen solchen Anspruch auf Reinheit, wie das von Kohlrausch.

Aus der elektromotorichen Kraft der Wasserstoff-Säure-Alkali-Wasserstoff-Kette hat Nernst[2]) die auf diese Weise kleinste Zahl abgeleitet, nämlich $8{\cdot}0 \times 10^{-8}$. Dieser Wert stimmt mit meinem $4{\cdot}4 \times 10^{-8}$ ziemlich überein. Diese sämtlichen Werte müssen jedoch nur als obere Grenzwerte angesehen werden.

Potentialunterschiede an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten.

In dieser Arbeit ist die zwischen den Lösungen und der Flüssigkeit des Hebers bezw. der Normalelektrode entstehende elektromotorische Kraft ganz ausser Betracht geblieben. Man scheint dabei einen bedeutenden Irrtum zu begehen, aber dies ist nicht der Fall deshalb, weil die Chlorkaliumlösung der Normalelektrode die Eigenschaft besitzt, diese Potentialunterschiede zu vernichten, oder wenigstens auf sehr kleine Werte zu reduzieren; das heisst, wenn man bloss die Unterschiede der Messungen gegen die Normalelektrode in Betracht zieht, wie ich es that. Dieses habe ich folgenderweise nachgewiesen: Ich mass die folgenden Ketten direkt:

a. MnO_2 — $^1/_{20}$-n. Säure — $^1/_{200}$-n. Säure — MnO_2.

b. MnO_2 — $^1/_{20}$-n. Säure — $^1/_1$-n. KCl — $^1/_{200}$-n Säure — MnO_2.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 330 (1894). [2]) Ibid. **14**, 155 (1894).

$^1/_{200}$ $Mn(NO_3)_2$ befand sich in sämtlichen sauren Lösungen, da es aber stets in gleicher Menge vorhanden war, darf es ausser Betracht bleiben.

Es sollte nun Kette a. eine Potententialdifferenz zeigen, die dem Unterschiede zwischen der an den Elektroden und der an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten entspricht, da diese beiden entgegengesetzte Zeichen besitzen. Kette b. sollte dagegen, wenn es wahr ist, dass zwischengeschaltete Chlorkaliumlösung die Tendenz hat, die Potentialdifferenz zwischen den sauren Lösungen wegzuschaffen, bloss die zu erwartende Potentialdifferenz an den Elektroden ergeben. Meine Messungen an diesen Ketten liegen in der nachstehenden Tabelle vor. Ich benutzte Salpeter- und Salzsäure als Säuren.

Bei 17° Tabelle 30.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Säure und Anzahl der Versuche	π aus Kette a.	π aus Kette b.	Unterschied	Ber. Potential zwischen $^1/_{20}$-n. und $^1/_{200}$-n. Säure	Ber. Potential an den Elektroden
HNO_3 1.	80	114	34	40	116
2.	82	115	33		
HCl 1.	82	118	36	38	116
2.	83	117	34		

Sämtliche Zahlen sind in Millivolt ausgedrückt. Da diese Messungen bei 17° ausgeführt wurden, so ist dafür eine Korrektion in Formel (3), Seite 24, einzuführen, ehe die Werte der Spalte 6 berechnet werden können. Die Zahlen der fünften Spalte habe ich aus der folgenden Formel berechnet:

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} 0{\cdot}0002\, T \log \frac{c_1}{c_2}\ ^{1)},$$

wo die Buchstaben die üblichen Grössen bedeuten. c_1 und c_2, die Konzentrationen der sauren Lösungen, sind gleich $^1/_{20}$ bezw. $^1/_{200}$ zu setzen.

Wie ersichtlich, stimmen Spalten 3 und 6 sehr befriedigend, Spalten 4 und 5 nur leidlich überein, jedoch gut genug, so dass man sagen darf, dass die Chlorkaliumlösung die Tendenz hat, die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten zu vernichten. Hier aber war das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Lösungen zehn, und bei meinen vorher berechneten Potentialen waren es gewöhnlich nur zwei, welcher Unterschied an den Logarithmen der beiden das 3·5fache beträgt. Hier beläuft sich der Unterschied zwischen Spalten 4 und 5 auf 2 bezw. 7 Millivolt, also bei fortschreitender Verdünnung würde er analog nur 0·5

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. 4, 137 (1889).

bezw. 2 Millivolt betragen, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Mithin bin ich gerechtfertigt, wenn ich die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten ausser Betracht gelassen habe.

Schluss.

Ich will hier zum Schlusse die Hauptergebnisse der Arbeit zusammenfassen.

1. Von den verschiedenen untersuchten Superoxyden PbO_2, MnO_2, Ag_2O_2, Tl_2O_3 habe ich nur eines, nämlich MnO_2, gefunden, welches als Elektrode angewendet zuverlässige Messungen ergiebt.

2. Die damit erhaltenen Potentialunterschiede entsprechen in sauren Lösungen der Formel

$$\pi = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_m C_{H'}^4}{C_{m'} C_H^4},$$

und in alkalischen Lösungen der Formel:

$$\pi = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_0^2}{C_{0'}^2}.$$

3. Diese Elektroden sind, wie es in den Formeln Ausdruck findet, eine ganz neue Art, da sie gleichzeitig positive (*Mn*)- und negative (*OH*)-Ionen liefern.

4. Wenn man die übrigen Grössen ausser C_H in der ersteren Formel weiss, so kann man diese Grösse selber, sogar bei Gegenwart anderer Metalle, bestimmen, daher auch den Dissociationsgrad der betreffenden Säure. Diese Methode wurde zur Bestimmung des Dissociationsgrades des Wasserstoffes von den sauren Salzen einiger zweibasischer organischer Säuren angewandt.

5. Nebenbei habe ich gefunden, dass, wenn man Messungen gegen eine Chlorkaliumkalomelelektrode ausführt, und nur die Unterschiede dieser Messungen benutzt, die Chlorkaliumlösung der Normalelektrode die Tendenz hat, die an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten entstehenden Potentialdifferenzen wegzuschaffen; infolgedessen begeht man keinen bedeutenden Fehler, wenn man sie beim Berechnen vernachlässigt.

Leipzig, den 27. Juni 1895.

Ueber den Einfluss der chemischen Konstitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit feste Lösungen zu bilden. II.[1])

Von

F. Garelli (mitgeteilt von **G. Ciamician**).

Im folgenden stelle ich wiederum in Kürze die Resultate zusammen, die Herr Garelli in der letzten Zeit bei der Fortsetzung seiner kryoskopischen Messungen erhalten hat. Wie man sehen wird, konnten die im vorigen Jahre aufgestellten Regeln im wesentlichen bestätigt und auch in anderer Richtung erweitert werden.

Zunächst wurde gefunden, dass in Naphtalinlösung das Kumaron ebenso wie das Indol und das Inden eine zu geringe Depression zeigt. Die entsprechende Schwefelverbindung, das Thionaphten, die wahrscheinlich ein ebensolches Verhalten in Naphtalinlösung aufweisen dürfte, konnte wegen der schwierigen Materialbeschaffung noch nicht untersucht werden.

Naphtalinlösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Kumaron, $C_8H_6O = 118$.			2·5342	1·375°	129
0·6900	0·36°	134	3·5443	1·91	130
1·4700	0·79	130	4·6480	2·48	131
2·4300	1·35	126	6·0121	3·19	134

In Phenanthrenlösung wurden weiter das Diphenylenoxyd und das β-Naphtochinolin geprüft, und es trat dieselbe Anomalie auf, die beim Karbazol und dem Akridin beobachtet wurde; hingegen gab das Phenanthrolin auffallender Weise eine normale Erniedrigung.

Phenanthrenlösung.

Diphenylenoxyd, $C_{12}H_8O = 168$.			3·3055	1·69°	234
			4·9018	2·56	230
1·1055	0·58°	228	6·4944	3·36	232
2·2650	1·18	230	8·0833	4·12	235·4

[1]) Siehe diese Zeitschr. **13,** 1 (1894).

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
β-Naphtachinolin, $C_{13}H_9N$ = 179.			Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$ = 180.		
1·0548	0·52°	241	1·2317	0·90°	164
2·1371	1·00	254	2·3772	1·71	167
4·3304	1·94	265	3·8590	2·65	174
5·7369	2·54	269			

Es war ferner interessant nachzusehen, wie sich in Diphenyllösung die Dithienyle verhalten würden, da vor kurzem Auwers[1]) nachgewiesen hat, dass diese Stoffe in Benzollösung eine normale Depression hervorrufen. Der leichteren Zugänglichkeit halber wurde das αα-Dithienyl[2]) gewählt und auch in diesem Falle die vorausgesehene anormale Erniedrigung in Wirklichkeit beobachtet. Dieselbe ist zwar gering, doch deutlich genug, um die Regel zu bestätigen; zur besseren Veranschaulichung stelle ich das kryoskopische Verhalten des αα-Dithienyls in Benzollösung nach Auwers' Messungen daneben.

Benzollösung.			Diphenyllösung.		
αα-Dithienyl, $C_8H_6S_2$ = 166.			αα-Dithienyl, $C_8H_6S_2$ = 166.		
1·380	0·412°	164	0·928	0·42°	176·7
3·025	0·922	161	2·214	1·00	177·1
5·640	1·697	163	4·010	1·76	182·0

Hier sei noch erwähnt, dass das Metanikotin in Diphenyllösung eine normale Depression giebt, was mit der von Pinner[3]) bevorzugten Konstitution dieser Base im Einklang steht.

Metanikotin, $C_{10}H_{14}N_2$ = 162.		
0·8493	0·42°	161·6
1·8135	0·90	161·2
3·0212	1·48	164·4
6·6207	3·21	165·0

Die Regelmässigkeiten, welche man bei cyklischen Grundstoffen beobachtet, werden, wie bekannt, durch den Eintritt von Seitenketten meistens stark beeinflusst, und zwar wird in vielen Fällen die normale Erniedrigung herbeigeführt. So z. B. sind die Methylpyrrole in Benzol normal und ebenso, wie neulich Paternò[4]) gezeigt hat, in Paraxylol das Pyrrol und das Thiophen, die hingegen in Benzol zu kleine Erniedrigungen liefern. Es entstand jedoch die Frage, ob die abnormen Er-

[1]) Berichte **27**, 1746; Diese Zeitschr. **15**, 55.
[2]) Von Töhl dargestellt; Berichte **27**, 665.
[3]) Berichte **27**, 1053 und 2863.
[4]) Gazz. chim. II, 197 (1894).

niedrigungen wieder hergestellt werden können, wenn sich in dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel die Seitenketten der Natur und Lage nach entsprechen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Paradimethylpyrrol und das Paradimethylthiophen in Paradimethylbenzol (Paraxylol) untersucht, und es konnte thatsächlich die erwartete Anomalie beobachtet werden. Zum Vergleiche sei hier auch das Verhalten des Pyrrols und des Thiophens in demselben Lösungsmittel angeführt.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Paraxylollösung, $T = 43^{\circ}$.					
Pyrrol, $C_4H_5N = 67$.			Thiophen, $C_4H_4S = 84$[1].		
0·9208	0·590°	67	0·573	0·32°	78·2
1·6246	0·995	70·2	1·376	0·74	80·0
2·7750	1·630	73·2	2·417	1·27	81·9
4·601	2·500	79·1	3·624	1·84	84·7
6·957	3·460	86·0	7·731	3·78	86·9
$\alpha\alpha$-Dimethylpyrrol, $C_6H_9N = 95$.			$\alpha\alpha$-Dimethylthiophen, $C_6H_8S = 112$.		
0·7515	0·30°	107·7	0·6296	0·21°	129
1·5418	0·65	102·0	1·3882	0·48	124
2·4470	1·01	104·1	2·4943	0·85	126·2
3·3072	1·18	120·5[2]	3·3605	1·13	128
6·2004	2·20	121·1	6·0498	1·99	131
			8·2609	2·69	132

Ähnliche Erscheinungen traten bei der Untersuchung der Acetylpyrrole und des α-Acetylthiophen (Acetothienon) in Acetophenonlösung auf. Die Depressionskonstante dieses Lösungsmittels wurde empirisch zu 56·5 ermittelt, das dazu benutzte Präparat schmolz bei 19·5°[3]. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Acetophenonlösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekular-depression	Mittel	Konzentration	Erniedrigung	Molekular-depression	Mittel
Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				Anilin, $C_6H_7N = 93$.			
1·2031	0·540°	57·4		1·1134	0·685°	57·2	
2·2915	0·975	54·4	54·0	2·2357	1·36	56·5	55·9
4·5753	1·90	53·1		4·6358	2·70	54·1	
7·3817	2·95	51·1					

[1]) Nach Paternòs Messungen, siehe P. und Montemartini, Gazz. chim. **24,** II, 200.

[2]) Die beiden letzten Bestimmungen konnten aus Materialmangel nicht wiederholt werden.

[3]) Für das Acetophenon geben Gautier und Charpy die Konstante 64 an (Compt. rend. **110,** 189. 1890).

Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mittel
Brombenzol, C_6H_5Br = 157.			
0·9908	0·065°	57·8	
1·9926	0·720	56·7	55·4
4·5289	1·58	54·7	
6·9632	2·34	52·7	
Aceton, C_3H_6O = 58.			
0·8499	0·80°	54·6	
2·2640	2·045	52·4	52·3
3·7106	3·21	50·1	
Benzoësäure, $C_7H_6O_2$ = 122.			
1·0291	0·45°	53·3	
2·0341	0·87	52·1	51·6
4·0991	1·658	49·3	
Salicylsäure, $C_7H_6O_3$ = 138.			
1·0759	0·41°	52·5	
2·1162	0·775	50·5	51·9
4·2310	1·62	52·8	

Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mittel
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ = 123.			
1·0023	0·465°	57·0	
2·1082	0·91	53·1	53·3
4·4563	1·89	52·1	
6·8870	2·865	51·1	
			Molekulargewicht $T = 56.5$
α-Acetylpyrrol, C_6H_7NO = 109.			
1·0125	0·42°	45·2	136·2
2·0953	0·855	44·4	138·4
4·1204	1·61	42·5	144·6
6·1530	2·32	41·1	149·8
n-Acetylpyrrol, C_6H_7NO = 109.			
0·9711	0·435°	48·8	126·1
2·3242	1·023	47·9	128·3
4·7930	1·825	46·3	132·9
6·2291	2·595	45·4	135·6
Acetothienon, C_6H_6SO = 126.			
1·1067	0·425°	48·3	147·1
2·1084	0·80	47·8	148·9
4·2719	1·59	46·8	151·8
6·7456	2·47	46·1	154·3

Zur Ableitung der Konstante 56·5 wurden die Zahlen für Benzoësäure und Salicylsäure nicht mit benutzt, da möglicherweise diese beiden Säuren in Acetophenon etwas anormal sein könnten. Die Reinigung des Acetophenon bietet grosse Schwierigkeiten, wie auch neulich Beckmann [1]) erfahren hat; die mitgeteilten Zahlen können daher keinen Anspruch auf grosse Sicherheit machen, zum Vergleiche des verschiedenen Verhaltens der angeführten Substanzen sind sie aber zweifellos gut genug.

Es wurde ferner untersucht, ob die α-Karbopyrrolsäure (Pyrrolkarbonsäure) und die α-Thiophensäure (Thiophenkarbonsäure) in Benzoësäure (Benzolkarbonsäure) ebenfalls abnorme Erniedrigungen liefern. Zu diesem Zwecke musste erst die Konstante dieser Säure bestimmt werden und ergab sich letztere zu 78·5°; die dazu verwendete Benzoësäure schmolz bei 122·8°. Die erwähnten Säuren zeigen wirklich zu geringe Depressionen, dagegen ist die Brenzschleimsäure normal. Eine Erklärung für diese letzte Thatsache lässt sich kaum angeben; darnach dürfte das Furan in Benzollösung ebenfalls keine abnorme Depression liefern, im Gegensatze dazu steht jedoch das Verhalten der polycyklischen Furane, des Kumarons und des Diphenylen-

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 110.

oxyds, welche, wie oben gezeigt wurde, in den entsprechenden Kohlenwasserstoffen deutlich abnorme Erniedrigungen veranlassen. Die im vorigen Jahre aufgestellte Regel ist, wie man sieht, nicht frei von Ausnahmen, wie es wohl bei derartigen Regelmässigkeiten auch nicht anders zu erwarten stand.

Es ist bekannt, dass die Hydroxyl- und Aminoderivate in vielen Fällen in den entsprechenden Grundkohlenwasserstoffen anormal sind, so z. B. Phenol und Anilin in Benzol, die Naphtole und Naphtylamine in Naphtalin und, wie neulich Paternò[1]) gefunden hat, das Paraoxydiphenylmethan in Diphenylmethan; es erschien daher wünschenswert zu prüfen, ob die Oxybenzoësäuren und die Aminobenzoësäuren in Benzoësäure ein analoges Verhalten aufweisen würden. Dies findet nun wirklich statt, doch nicht im gleichen Grade bei den 3 verschiedenen Isomeren, die Paraoxybenzoësäure ist normal und auch die Paraaminobenzoësäure zeigt eine geringere Anomalie als die beiden anderen Isomeren.

Benzoësäurelösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mittel
Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.			
0·5242	0·32°	78·1	
1·3730	0·83	77·3	77·3
3·6460	2·20	77·2	
5·3006	3·19	77·0	
Thymol, $C_{10}H_{14}O = 150$.			
0·9444	0·48°	76·2	
2·1325	1·08	75·9	76·0
4·2484	2·15	75·9	
6·5762	3·34	76·1	
Resorcin, $C_6H_6O_2 = 110$.			
1·2086	0·90°	81·9	
2·3236	1·69	80·0	79·8
4·5914	3·24	77·6	
Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N = 169$.			
0·8963	0·40°	75·4	
2·1439	1·00	78·8	79·3
4·4194	2·12	81·0	
6·7368	3·28	82·3	
Acetamid, $C_8H_9NO = 135$.			
0·9532	0·60°	84·9	
2·0842	1·26	81·6	80·2
6·1481	3·38	74·2	

Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mittel
Benzamid, $C_7H_7NO = 121$.			
1·1942	0·788°	79·8	
2·2558	1·42	76·2	76·4
4·7749	2·89	73·2	
			Mol.-Gew. $T = 78.5$
α-Pyrrolkarbonsäure. $C_5H_5NO_2 = 111$.			
1·0592	0·39°	40·8	213·2
2·1270	0·81	42·2	206·1
4·2712	1·55	40·2	216·3
6·3802	2·40	41·7	208·7
α-Thiophenkarbonsäure, $C_5H_4SO = 128$.			
1·0977	0·565°	65·9	152·5
2·2583	1·15	65·1	154·1
4·5309	2·21	63·9	160·9
Salicylsäure, $C_7H_6O_3 = 138$.			
1·1246	0·342°	41·9	258·0
2·2382	0·67	41·3	262·2
4·5263	1·32	40·2	269·1
6·8381	1·98	39·9	271·1

[1]) Gazzetta chimica (1) **25**, 416 (1895).

Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mol.-Gew. $T = 78.5$	Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mol.-Gew. $T = 78.5$
Metaoxybenzoësäure, $C_7H_6O_3$ = 138.				o-Aminobenzoësäure, $C_7H_7NO_2$ = 137.			
1·0144	0·21°	28·5	379·1	1·0389	0.53°	69·9	153·7
2·2036	0·408	25·5	423·9	2·1895	1·127	70·5	152·5
4·4828	0·748	23·0	470·4	4·3079	2·22	70·6	152·3
6·7387	1·045	21·4	506·2	6·5583	3·34	69·7	154·1
Paraoxybenzoësäure, $C_7H_6O_3$ = 138.				m-Aminobenzoësäure, $C_7H_7NO_2$ = 137.			
0·9784	0·60°	84·6	128	1·0186	0·565°	76·2	141·4
1·9747	1·184	82·7	130·9	2·0301	1·125	75·9	141·7
4·1370	2·424	80·8	134	4·3380	2·33	73·5	146·1
6·0171	3·434	78·7	137·5	6·5315	3·40	71·3	150·8
Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$ = 112.				p-Aminobenzoësäure, $C_7H_7NO_2$ = 137.			
1·0080	0·71°	78·8	111·4	1·0853	0·612°	77·2	139·2
2·0724	1·42	76·7	114·5	2·1351	1·202	77·1	139·4
4·2415	2·87	75·7	116·0	4·2635	2·41	75·6	142·1
6·4043	4·44	77·6	113·2	6·6595	3·602	74·1	145·1

Ein ähnliches Verhalten zeigen die drei Dioxybenzole in Phenollösung, auch hier giebt das Hydrochinon die geringste Abweichung von der normalen Depression.

Phenollösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Brenzkatechin, $C_6H_6O_2$ = 110			Resorcin, $C_6H_6O_2$ = 110			Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ = 110		
0·5596	0·305°	132	0·5262	0·293°	129	0·2865	0·18°	114·6
1·0225	0·557	132	1·1711	0·633	133	1·0009	0·62	116·2
3·1106	1·675	133·6	2·8933	1·520	137	3·0018	1·76	122·8
8·6169	4·340	143	4·0036	2·090	138	6·9739	3·86	130·0
			6·0415	3·140	138·5	9·0111	4.95	131·0
			8·2453	4·275	139			

Dagegen sind in Resorcinlösung das Hydrochinon und das Brenzkatechin normal. Für das Resorcin, das dazu verwendete Präparat schmolz bei 110·1°, wurde die Konstante zu ca. 65 ermittelt.

Resorcinlösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molek.-Depress.	Konzentration	Erniedrigung	Molek.-Depress.
Benzamid, C_7H_7NO = 121.			Phenylkumalin, $C_{11}H_8O_2$ = 172.		
0·8571	0·464°	65·5	1·2164	0·455°	64·3
Thymol, $C_{10}H_{14}O$ = 150.			2·7656	1·055	65·6
1·2307	0·535°	65·2	Brenzkatechin, $C_6H_6O_2$ = 110.		
2·3538	0·940	59·9	1·1543	0·70°	66·7
4·5529	1·750	57·6	2·3213	1·375	65·1
Apiol, $C_{12}H_{14}O_4$ = 222.			Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ = 110.		
1·1478	0·34°	65·7	1·1760	0.745°	69·6
2·0044	0·60	66·4	2·3457	1.48	69·4
3·9300	1.15	64·9			

Die Hydrochinonlösungen in Resorcin färben sich leicht braun, davon mag wohl die etwas stärkere Erniedrigung in diesem Falle abhängen.

Die Beziehungen, welche in vielen Fällen zwischen der Konstitution organischer Körper und ihrem kryoskopischen Verhalten bestehen, sind bisher ausschliesslich bei cyklischen Verbindungen aufgefunden worden, Fettkörper wurden in dieser Hinsicht bisher fast gar nicht untersucht. Es war daher besonders nachzusehen, ob auch bei nicht cyklisch gebauten Stoffen die additionellen Wasserstoffe, respektive die doppelten Bindungen, ohne Einfluss bleiben, da es nämlich bekannt ist, dass die kryoskopischen Beziehungen, welche zwischen cyklischen Stoffen beobachtet werden, sich im wesentlichen auch bei ihren hydrierten Derivaten wiederfinden, insofern die addierten Wasserstoffe die cyklische Struktur des Systems nicht aufheben.

Das Maleïnsäureanhydrid in Succinanhydrid befolgt auch die allgemeine Regel, offenbar weil es sich auch hier noch um cyklische Stoffe handelt. Die Erniedrigung, welche das erstere in das letztere bewirkt, ist deutlich anormal. Die Konstante des Bernsteinsäureanhydrid, vom Schmelzpunkt 118·6°, ist ungefähr 63°.

Succinanhydridlösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekular-depression	Mittel-werte
Isapiol, $C_{12}H_{14}O_4 = 222$.			
1·7140	0·49°	63·27	
3·6620	1·05	63·49	63·5
5·9933	1·72	63·71	
Acetanilid, $C_8H_9NO = 135$.			
1·2227	0·66°	72·76	
3·0809	1·47	64·40	66·8
4·7127	2·21	63·80	

Konzentration	Erniedrigung	Molekular-depression	Mittel-werte
Succinimid, $C_4H_5NO_2 = 99$.			
1·4780	0·92°	61·67	62·0
3·1630	1·99	62·27	

Konzentration	Erniedrigung	Molekular-depression	Mol.-Gew. $T = 63$
Maleïnanhydrid, $C_4H_2O_3 = 98$.			
1·4771	0·70°	46·44	132·9
3·6006	1·81	49·25	125·0
4·6030	2·45	52·15	118·0

Hingegen zeigten die bisher untersuchten Körper mit offener Kette keine derartigen Beziehungen, auch wenn das Lösungsmittel und die gelöste Substanz sich in ihrer Formel und Konstitution nur um zwei Wasserstoffatome d. h. um eine doppelte Bindung unterscheiden. So sind Ölsäure in Stearinsäure, Buttersäure in Krotonsäure, Dihydroapiol in Isapiol normal. Auch Isokrotonsäure in Krotonsäure und Apiol in Isapiol geben normale Erniedrigungen. Es würde danach scheinen, als ob die ringförmige Bindungsweise das Auf-

treten kryoskopischer Anomalien bei chemisch verwandten Körpern besonders begünstigen würde. Doch können allgemeine Schlüsse aus dem bisherigen, sehr beschränkten Beobachtungsmaterial nicht gezogen werden.

Für die Stearinsäure ist die Konstante von Eykman[1]) bestimmt worden. Er fand für unendliche Verdünnung die Zahl 45, der aus der latenten Schmelzwärme abgeleitete Wert ist jedoch 42·5°. Aus einer Reihe Bestimmungen mit Naphtalin als gelöste Substanz ergab sich im Mittel 44. Diese Zahl wurde beibehalten.

Stearinsäurelösung.

$T = 44°$.

Konzentration	Erniedrigung	Molekul. Gewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekul. Gewicht
Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2 = 282$.			Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2 = 256$.		
1·8754	0·29°	284·5	1·6232	0·295°	242
3·7683	0·59	281	3·0283	0·57	234
6·0734	0·96	278	5·7041	1·12	225
9·3482	1·46	281			
13·3860	2·06	285			

Für die Krotonsäure wurde die Konstante empirisch bestimmt; wie aus dem folgenden hervorgeht, ergab ein bei 72° schmelzendes Präparat die Zahl 61[2]).

Krotonsäurelösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mittelwerte	Konzentration	Erniedrigung	Molekulardepression	Mittelwerte
Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				Buttersäure, $C_4H_8O_2 = 88$.			
1·5698	0·80°	65·53		1·5889	1·095°	61·08	
3·1743	1·59	64·10	63·8	3·4144	2·295	59·14	59·5
6·7890	3·28	61·82		4·7131	3·120	58·25	
Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N = 169$.				Isokrotonsäure, $C_4H_6O_2 = 86$.			
1·5066	0·56°	62·69		1·2150	0·88°	62·26	
2·6986	1·02	63·81	62·7	2·6520	1·835	59·51	59·5
6·9188	2·53	61·68		4·8054	3·18	56·90	

Das benutzte Isapiol zeigte den Schmelzpunkt 55°. Die Bestimmungen ergaben folgende Werte:

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 515.

[2]) Unlängst bestimmte L. Bruxner (Ber. **27**, 2106) die latente Schmelzwärme der Krotonsäure und fand die Zahl 25·3 cal., aus welcher sich die theoretische Depressionskonstante zu 91·6 berechnen würde. Hierbei ist aber zu bemerken, dass die von Bruxner zu seinen Versuchen benutzte Krotonsäure bei 67·4° schmolz.

Isapiollösung.

Konzentration	Erniedrigung	Molekular-Depression	Mittel-werte	Konzentration	Erniedrigung	Molekular-Depression	Mittel-werte
Anilin, C_6H_7N = 93.				Toluol, C_7H_8 = 92.			
1·4333	1·23°	79·80	80·6	2·7575	2·40°	80·04	79·7
2·8533	2·50	81·46		3·5450	3·04	79·42	
Apiol, $C_{12}H_{14}O_4$ = 222.				Dihydroapiol, $C_{12}H_{16}O_4$ = 224.			
1·1550	0·44°	85·12	83·7	1·7844	0·64°	80·34	75·5
3·0991	1·14	82·20		3·3125	1·13	76·60	
4·5483	1·72	84·44		6·0041	1·98	73·87	
5·6444	2·08	82·88		8·6558	2·75	71·16	

Um noch der Annahme zu begegnen, dass Dihydroapiol und Isapiol und Apiol und Isapiol vollkommen isomorph wären und nach Küster die Schmelzpunkte der Gemische das arithmetische Mittel der Schmelzpunkte der Komponenten sein könnten, wurde auch umgekehrt Isapiol in Dihydroapiol und Isapiol in Apiol gelöst; dabei hätte eine Schmelzpunktserhöhung stattfinden sollen, was aber durchaus nicht der Fall ist. Dihydroapiol und Apiol sind in Isapiol wirklich normal trotz der grossen Ähnlichkeit ihrer chemischen Konstitution.

Zum Schlusse seien mir noch einige Worte bezüglich einer Äusserung des Herrn Beckmann[1]), die in seiner letzten Mitteilung über Bestimmungen von Molekulargrössen enthalten ist, gestattet. Herr Beckmann knüpft an die von ihm beobachtete Thatsache, dass die abnorme Erniedrigung, welche das Jod in Benzollösung hervorbringt, durch eine Ausscheidung des ersteren mit dem erstarrenden Lösungsmittel bedingt ist, einige Bemerkungen, die mir sehr überflüssig vorkommen. Dass man aus unseren bisher beobachteten Regelmässigkeiten nur mit Vorsicht Schlüsse betreffs der Konstitution der dabei beteiligten Stoffe ziehen könne, ist selbstverständlich, da es bekannt ist, dass Körper zusammen krystallisieren können, die weder ähnliche Konstitution, noch gleiche Krystallform besitzen[2]). Durch unsere Versuche haben wir bloss zeigen wollen, dass in einigen Fällen, wenn Lösungsmittel und gelöste Substanz gewisse konstitutionelle Ähnlichkeiten aufweisen, zu geringe Schmelzpunktserniedrigungen eintreten, die meistens auf die Bildung fester Lösungen zurückzuführen sind. Damit ist selbstverständlich

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 126.

[2]) Dieses hebt schon van't Hoff in seiner bekannten Abhandlung über feste Lösungen (Diese Zeitschr. **5**, 324) hervor.

nicht gesagt und auch nicht gemeint, dass ein Zusammenkrystallisieren nur bei chemisch gleichartig gebauten Stoffen einzutreten habe.

Was ferner das verschiedene Verhalten des Jodes in Benzol- und Paraxylollösung anbelangt, so glaube ich, dass die Analogie, die Beckmann mit dem Verhalten des Thiophens in diesen Lösungsmitteln annimmt, vorläufig wenig begründet sei. Für das Thiophen stand es zu erwarten, dass es in Paraxylol normal sein würde, für das Jod dagegen durchaus nicht, ferner konnte die abnorme Depression, die das Paradimethylthiophen in Paraxylollösung auch wirklich zeigt, vorausgesehen werden.

Bologna, Juli 1895.

Die Löslichkeit der Silberhalogensalze in verschiedenen Lösungsmitteln und ein dabei auftretendes Gleichgewicht.

Erste Abhandlung.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

1. Vor einiger Zeit hat E. Valenta in den Sitzungs-Berichten der Wiener Akademie [1]) Versuche über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln veröffentlicht. Er bestimmte u. a. die Menge des Chlor- (resp. Brom- und Jod-)Silbers, welche 100 g der wässerigen Lösungen wechselnder Konzentration von Natrium- und Ammoniumthiosulfat, Cyankalium u. s. w. bei bestimmter Temperatur aufzunehmen im stande sind. Seine Versuchsergebnisse führen den Verfasser zu dem Schlusse, dass das Auflösungsvermögen des Natriumthiosulfats und des Cyankaliums in wässerigen Lösungen gegenüber Chlor-, Brom- und Jodsilber keineswegs den Zahlen entspricht, welche sich hierfür aus den Umsetzungsgleichungen:

$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,Ag(Cl, Br, J) = (AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3 + 2\,Na(Cl, Br, J)$$

und $2\,KCN + Ag(Cl, Br, J) = KAg(CN)_2 + K(Cl, Br, J)$

berechnen lässt [2]).

Umstehende Tabelle 1 enthält die Valentaschen Versuchsdaten für die genannten Lösungsmittel. Es sind unter „berechnet" die Werte angegeben, welche sich für die Löslichkeit in 100 g Lösungsmittel nach obigen Gleichungen ergeben.

Wie die Tabelle zeigt, weichen die beobachteten Werte bedeutend von den berechneten ab.

---

[1]) Bd. **103**, Abt. IIb.

[2]) Siehe über die Konstitution des Silbernatriumthiosulfats: K. Barth, Diese Zeitschr. **9**, 176.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Konzentration [1]	g wasserfreies Salz in 100 g Lösung	100 g der Lösung vermögen aufzulösen					
			Beobachtet			Berechnet		
			AgCl	*AgBr*	*AgJ*	*AgCl*	*AgBr*	*AgJ*
Natriumthiosulfat	1 : 100	0·63	0·40	0·35	0·03	0·380	0·499	0·623
	5 : 100	3·03	2·00	1·90	0·15	1·830	2·399	2·996
	10 : 100	5·79	4·10	3·50	0·30	3·497	4·586	5·726
	15 : 100	8·31	5·50	4·20	0·40	5·019	6·581	8·218
	20 : 100	10·61	6·10	5·80	0·60	6·408	8·403	10·493
Ammoniumthiosulfat	1 : 100	0·99	0·57	—	—	0·638	—	—
	5 : 100	4·76	1·32	—	—	3·070	—	—
	10 : 100	9·09	3·92	—	—	5·863	—	—
Cyankalium	5 : 100	4·76	2·75	6·55	8·23	5·236	6·854	8·568

2. Wo nun eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment vorlag, habe ich versucht, den dafür bestehenden Grund ausfindig zu machen und erlaube mir im folgenden die diesbezüglichen Untersuchungen mitzuteilen; ich thue solches um so mehr, weil sich während der Arbeit einige überraschende Thatsachen herausgestellt haben, welche, wenngleich in ein anderes Gebiet fallend, der Frage, mit welcher wir uns hier beschäftigen, mehr Allgemeinheit erteilen.

I. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Natrium- und Ammoniumthiosulfat.

1. Sämtliche Valentaschen Versuche wurden in der Weise ausgeführt[2], dass ein reichlicher Überschuss des vollständig reinen, bei 120° getrockneten Silbersalzes mit der betreffenden Lösung in einer Schüttelflasche während 8—12 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung blieb. Sodann wurde ein aliquoter Teil der entstandenen Lösung nach Filtrierung auf seinen Silbergehalt untersucht.

2. Bekanntlich[3] giebt es zwei Doppelsalze des Silberthiosulfats mit Natriumthiosulfat; das eine, welches eine der Formel $(AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3 + 2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung hat, ist leicht löslich in Wasser, das andere $(AgS_2O_3Na)_2 + H_2O$ dagegen löst sich darin sehr schwer.

[1] Laut gütiger Privatmitteilung des Herrn Valenta ist unter Konzentration 5 : 100 zu verstehen, dass 5 g des betreffenden Salzes (beim Natriumthiosulfat beziehen sich die Angaben auf das krystallisierte Salz) in 100 g resp. ccm Wasser gelöst worden sind.

[2] Wie Herr V. mir brieflich mitteilte.

[3] Herschel, Edinburgh Philos. Journ. I. P. 26, 398; II, 354 (1819). — Lenz, Lieb. Ann. **40**, 94. Die Ammoniumdoppelsalze sind von Lenz nicht untersucht worden, zeigen indes das nämliche Verhalten wie die Natriumdoppelsalze.

Der Kürze wegen wollen wir weiterhin dem löslichen Salz den Namen Tri-Salz, dem wenig löslichen den Namen Bi-Salz beilegen, welche Nomenklatur mit Hinsicht auf die anwesenden (S_2O_3)-Gruppen gewählt worden ist.

Ich werde nun zeigen, dass

a. wenn man in eine wässerige Natriumthiosulfatlösung Chlorsilber einträgt, unter Ausschluss eines Überschusses dieses Salzes, dasselbe vollständig glatt in Lösung geht unter Bildung des löslichen Trisalzes, und zwar nach der Gleichung:

$$3Na_2S_2O_3 + 2AgCl = (AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3 + 2NaCl. \qquad (1)$$

b. Dass ein Überschuss von $AgCl$ das lösliche Trisalz zersetzt unter Bildung des wenig löslichen Bisalzes, und zwar nach der Gleichung:

$$2(AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3 + 2AgCl = 3(AgS_2O_3Na)_2 + 2NaCl. \qquad (2)$$

Ad a.

Mittels einer Jodlösung von bekanntem Gehalt[1]) wurde eine Lösung von Natriumthiosulfat von genau bekannter Konzentration hergestellt.

Dieselbe enthielt 31·869 g $Na_2S_2O_3$ pro Liter (d. i. 5 g des krystallwasserhaltigen Salzes pro 100 ccm Lösung). Ein genau abgewogenes Quantum von bei 120° getrocknetem Chlorsilber wurde nun in eine kleine Schüttelflasche gegeben; sodann liess man aus einer Bürette die Lösung in kleinen Mengen nach und nach zufliessen, bis nach längerem Schütteln ($2\frac{1}{2}$—3 Stunden) nur noch ein äusserst feines Körnchen des Chlorsilbers am Boden liegen blieb[2]).

Nach einigen Vorversuchen wurden folgende entscheidende Bestimmungen gemacht:

Tabelle 2.

Gewicht des $AgCl$	ccm verbrauchte $Na_2S_2O_3$-Lösung	$Na_2S_2O_3$ verbraucht in g Beobachtet	$Na_2S_2O_3$ verbraucht in g Berechnet
a. 0·6124	31·71	1·014	1·010
b. 0·6472	33·54	1·069	1·071

Unter „berechnet“ sind die Mengen $Na_2S_2O_3$ angegeben, welche nach der Gleichung (1) verlangt werden.

Vollständig analog verläuft der Vorgang beim Ammoniumthiosulfat.

---

[1]) Das käufliche „reine“ Jod war mit Jodkalium verrieben und darauf sublimiert worden.

[2]) Wo nicht das Gegenteil bemerkt wird, wurden die Versuche bei der zufällig herrschenden Zimmertemperatur 15°—20° ausgeführt.

Eine Lösung, welche 50 g $(NH_4)_2S_2O_3$ pro Liter enthielt, wurde in der oben beschriebenen Weise mit $AgCl$ geschüttelt; das in Lösung gegangene Silbersalz wurde als Ag_2S durch Fällung mit Schwefelammonium bestimmt.

Es ergab sich, dass 21·88 ccm der Ammoniumthiosulfatlösung 0·7024 g $AgCl$ lösten, während sich nach der Formel

$$3(NH_4)_2S_2O_3 + 2AgCl = \left(AgS_2O_3(NH_4)\right)_2(NH_4)_2S_2O_3 + 2NH_4Cl \quad (1^a)$$

0·7056 g $AgCl$ berechnet.

Die Versuche schliessen sich somit unter den angegebenen Bedingungen (Ausschluss eines Überschusses von $AgCl$) vollständig den Gleichungen an.

Ad b.

Wird die unter a. beschriebene Lösung des $AgCl$ in $Na_2S_2O_3$, welche also das lösliche Trisalz enthält, aufs neue mit $AgCl$ geschüttelt, so wird die anfangs vollkommen klare Flüssigkeit trüb und lässt ein weisses sandiges Pulver ausfallen. Dieses Pulver ist nun nichts anderes als das wenig lösliche Bi-Salz. Folgender Versuch sei als Beleg angeführt, dass die Umsetzung des löslichen Tri-Salzes in das wenig lösliche Bi-Salz durch Überschuss an $AgCl$ quantitativ stattfindet.

Es wurden 1·007 g des Salzes $(AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3$ in wässeriger Lösung während einiger Stunden mit einem Überschuss von $AgCl$ geschüttelt. Das $AgCl$ wog 0·5509 g. Nach dem Schütteln wurde im Goochschen Tiegel filtriert[1]) und der Niederschlag bis zu konstantem Gewicht ausgewaschen[2]) und getrocknet.

Das Gewicht des zurückgebliebenen Chlorsilbers ergab sich zu 0·3259 g. Also:

Zur Umsetzung von 1·007 g $(AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3$ sind gebraucht:

0·5509 — 0·3259 = 0·2250 g $AgCl$,

während die Formel (2) auf Seite 63 verlangt 0·2241 g $AgCl$

Auch hier bestätigt der Versuch die Gleichung aufs deutlichste.

3. Aus dem im vorigen Paragraphen Mitgeteilten ergiebt sich also, dass, wenn Chlorsilber in eine Natriumthiosulfatlösung eingetragen wird, es sich, so lange es nicht im Überschusse zugegen ist, darin nach der Formel (1) auf Seite 63 lösen wird.

Wendet man indes einen Überschuss des Silbersalzes an, so wird

---

[1]) Siehe Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem. **19**, 333; auch Chem. News **37**, 181.

[2]) Es ist hierfür ziemlich viel Wasser nötig, da das Salz, welches entfernt werden soll, so wenig löslich ist. Auswaschen mit heissem Wasser ist unzulässig, da das Salz sich leicht zersetzt.

das anfangs entstandene Tri-Salz zersetzt unter Bildung des schwerlöslichen Bi-Salzes.

Es hängt somit von der Menge des Überschusses an Silbersalz ab, ob in dem Filtrate ein Gemisch von Tri- und Bi-Salz oder das Bi-Salz allein vorkommen wird. — Bei dem Ammoniumsalz verlaufen die Umsetzungen vollständig analog.

4. Wo nun Herr Valenta die Löslichkeit des $AgCl$ in Thiosulfatlösungen zu bestimmen suchte, war es nach obigem unzulässig, dabei einen Überschuss an Chlorsilber anzuwenden[1]).

Die Werte, welche er unter den erwähnten Verhältnissen finden musste, beziehen sich keineswegs auf die gesuchte Löslichkeit des Chlorsilbers in Thiosulfat, sondern ergeben, abhängig von dem verwendeten Überschuss an Chlorsilber, die Menge Silber, welche (auf Chlorsilber berechnet) als Tri- und Bi-Salz, resp. als Bi-Salz allein in Lösung gegangen ist[2]); sie wären also als zufällige zu bezeichnen.

5. Wie es scheint, haben die Autoren, welche auf diesem Gebiete gearbeitet haben, die obwaltenden Verhältnisse nicht erkannt und sind dadurch dazu gekommen, spezielle Löslichkeitstabellen für Chlorsilber in Natriumthiosulfatlösungen bei verschiedenen Temperaturen aufzustellen.

So giebt Abney[3]) folgende Tabelle (bei 16°):

Tabelle 3.

g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ pro 100 ccm Wasser	Gelöstes $AgCl$ in g Beobachtet	Gelöstes $AgCl$ in g Berechnet[4])
2·08	0·29	0·80
4·16	0·64	1·60
6·24	0·88	2·40
8·35	1·26	3·21
16·70	2·54	6·42
20·83	3·28	7·99

[1]) Da sich das Bi-Salz auch bei höherer Temperatur nur sehr wenig in Wasser löst, ist nicht einzusehen, wieso die Zahlen des Herrn Valenta für das Chlorsilber in Natriumthiosulfatlösung fast alle höher ausfallen, als die Theorie (beim Entstehen des löslichen Tri-Salzes) es verlangt, um so mehr, weil seine Zahlen beim Ammoniumsalz alle bei den theoretischen Werten zurückbleiben, wie die erörterten Thatsachen verlangen. Seine Zahlen stimmen auch nicht mit denen Abneys (siehe weiter unten), der überall niedrigere Werte findet, als die Gleichung erfordert. Dieses letztere stimmt mit der hier gegebenen Erklärung überein.

[2]) In der photographischen Praxis kommt ja übrigens immer ein Überschuss an Fixiermittel zur Verwendung; dort wäre, wenn man die Lösungen nicht zu lange benutzt, das Entstehen des schwer löslichen Bi-Salzes überhaupt ausgeschlossen.

[3]) Nach Eder, Jahrb. f. Photographie **1**, 40 (1889). Die Originalabhandlung ist mir leider nicht zugänglich.

[4]) Nach Gleichung (1) auf Seite 63.

Es bleiben hier die gefundenen Löslichkeitswerte weit hinter den berechneten zurück, wie solches denn auch durch die Bildung des schwerlöslichen Bi-Salzes bedingt wird. Indes schliessen sie sich nicht der Löslichkeit dieses Salzes bei der angegebenen Temperatur an, doch bleiben auch bei jenen Zahlen zurück; es liesse sich dieses auf unvollkommene Sättigung zurückführen. Nach dem vorangehenden ist es deutlich, dass die Aufstellung von Löslichkeitstabellen hier keinen Zweck hat, da ja die Auflösung (resp. Umsetzung) des Chlorsilbers nach der Gleichung (1) Seite 63 verläuft.

II. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Cyankalium und das dabei auftretende Gleichgewicht.

1. Es ist schon auf Seite 61 darauf hingewiesen worden, dass auch bei der Untersuchung des Auflösungsvermögens wässeriger Cyankaliumlösungen für Chlorsilber von Valenta kein Anschluss an die Gleichung

$$2KCN + AgCl = KAg(CN)_2 + KCl$$

gefunden wurde.

Ich habe nun zeigen können, dass

a. Wenn man in eine wässerige Cyankaliumlösung Chlorsilber einträgt, dasselbe, solange es nicht im Überflusse zugegen ist, vollständig glatt in Lösung geht nach der Gleichung

$$2KCN + AgCl = KAg(CN)_2 + KCl. \qquad (3)$$

b. Dass ein Überschuss von Silbersalz das lösliche Doppelsalz $KAg(CN)_2$ teilweise zersetzt und zwar unter Bildung des unlöslichen $AgCN$ und ausserdem von KCl.

c. Da nun aber Chlorkalium auf Cyansilber einwirken kann unter Bildung von $AgCl$ und KCN, welch letzteres einen Teil des $AgCl$ wieder aufzulösen vermag, so dass $KAg(CN)_2$ entsteht, lag die Vermutung nahe, dass es sich hier um ein Gleichgewicht handelt, gemäss der Gleichung

$$KAg(CN)_2 + AgCl \rightleftarrows 2AgCN + KCl\,[1]. \qquad (4)$$

[1]) Dass KCl auf $AgCN$ zersetzend einwirkt, wenn man Cyansilber mit einer Chlorkaliumlösung kocht, ist schon von Liebig (Schweigers Journ. **49**, 253) angegeben worden. Dass indes die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur schon deutlich stattfindet, lässt sich in einfacher Weise zeigen, wenn man eine KCl-Lösung mit $AgCN$ schüttelt und darauf das Ganze dem Lichte aussetzt. Während $AgCN$ am Lichte seine Farbe nicht ändert, wird das mit KCl behandelte Salz bald violett durch Umsetzung des gebildeten Chlorsilbers.

Diese Vermutung hat sich nun, wie weiter unten gezeigt werden wird, aufs deutlichste bestätigt[1]).

Ad a.

Es wurde eine Lösung von Cyankalium hergestellt, deren genauer Gehalt an *KCN* man durch Titrierung mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung bestimmte[2]).

Diese Lösung wurde unter Ausschluss der Kohlensäure der Luft im Dunkeln aufbewahrt; dieselbe enthielt 49·511 g *KCN* pro Liter.

Eine genau abgewogene Menge reines Chlorsilber wurde in eine Schüttelflasche gegeben und so lange mit der aus einer Bürette nach und nach zufliessenden Lösung geschüttelt, bis nur noch ein äusserst feines Körnchen des Salzes nach längerem Schütteln ($2^1/_2$—3 Stunden) am Boden liegen blieb.

Nach einigen Vorversuchen wurde folgendes Resultat erhalten:
1·4926 g Chlorsilber gebrauchten 27·34 ccm Cyankaliumlösung
= 1·3539 g *KCN*[3]).
Aus der Formel (3) auf Seite 66 berechnet sich 1·3567 g *KCN*.

Es stimmt also der Versuch in befriedigender Weise mit den Forderungen dieser Formel überein.

Ad b.

Eine Lösung von *AgCN* in *KCN* in äquivalentem Verhältnisse wurde mit einem Überschuss von *AgCl* geschüttelt. Man sieht dann sofort aus der Flüssigkeit *AgCN* ausfallen[4]). Auch in quantitativer Richtung lässt sich die Cyansilberausscheidung verfolgen; es lässt sich dieses nach folgendem Prinzip durchführen:

Wird eine Lösung von $KAg(CN)_2$ mit einem abgewogenen Überschuss von Chlorsilber geschüttelt, so wird, wie eine einfache Rechnung lehrt, das Gewicht des Bodenkörpers sich vermehren müssen, falls Umsetzung (wenn auch nur teilweise) in *AgCN* erfolgt.

Man hat also nur nach dem Schütteln das Gewicht des Bodenkör-

---

[1]) Bei der Lösung von *AgCl* durch *KCNS* dürfte unter den beschriebenen Verhältnissen ein analoges Gleichgewicht zu erwarten sein. Vergl. die Zahlen in Valentas Abhandlung.

[2]) Siehe Fresenius, Quant. Anal. **1**, 493. Das benutzte *KCN*-Präparat war von Merck in Darmstadt und enthielt 99% *KCN*.

[3]) Ein anderer Versuch, wo man eine unbekannte Menge *AgCl* in Lösung brachte, die dann später mit Schwefelammonium als Ag_2S gefällt und gewogen wurde, ergab ein entsprechendes Resultat.

[4]) Das verwendete *AgCl* war pulverig; das gebildete *AgCN* ist käsig und lässt sich dadurch sofort von dem *AgCl* unterscheiden.

pers aufs neue zu bestimmen und nachzusehen, ob eine Gewichtszunahme stattgefunden hat, um daraus auf eine Umsetzung schliessen zu können.

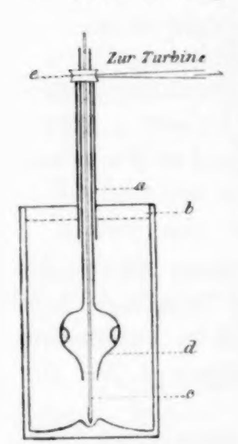
Folgende sind die Versuchsdaten:

Es wurden zu einer $KAg(CN)_2$-Lösung gegeben:	4·5112 g $AgCl$,
Gewicht des Bodenkörpers nach dem Schütteln	5·5918 g
Gewichtszunahme des Bodenkörpers:	1·0806 g.

Ausserdem gab der Bodenkörper (nach gründlichem Auswaschen), mit Natronkalk erhitzt, eine deutliche NH_3-Entwicklung.

Ad c.

Eine Lösung von $AgCN$ in KCN in äquivalentem Verhältnis wurde mit einem grossen Überschuss von $AgCl$ in einen Glascylinder gegeben, welcher mit einem in seiner Mitte durchbohrten Korke (b) verschlossen war (siehe die Figur). Durch die Bohrung ging ein kurzes Glasrohr (a), welches dem Stiel eines Wittschen Rührers[1]) zur Führung diente; der Rührer (d) konnte um einen Glasstab (c) als Axe rotieren. Zur Fixierung dieses Stabes war er am unteren Ende zugespitzt und stand mit seiner Spitze in einem Grübchen, welches sich im Boden des Glascylinders befand. Das obere Ende des Stabes wurde in einer Klemme vertikal erhalten.



Der Rührer wurde von einer Raabeschen Turbine in schnelle drehende Bewegung gebracht, so dass das anfangs am Boden liegende überschüssige Chlorsilber fortwährend durch die Flüssigkeit aufgewirbelt wurde.

Nach 18stündigem Rotieren wurde die Flüssigkeit (nach Filtration) von Zeit zu Zeit untersucht.

Es ergab sich nun:

1. Dass verdünnte Salpetersäure (resp. Schwefelsäure) darin einen weissen Niederschlag (von $AgCN$) erzeugt, welcher sich indes teilweise, wenn man ihn längere Zeit hindurch mit der Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hatte, in Berührung liess, unter Einfluss des Lichtes schwärzte.

2. Wurde die Flüssigkeit nach dem Rotieren und darauf folgender Filtration mit Natronlösung behandelt, sodann Ferri-Ferrosalz zugesetzt und angesäuert mit Salzsäure, so bildete sich darin ein schwerer Niederschlag von Berliner Blau.

Aus diesen Reaktionen dürfen wir schliessen, dass, obwohl ein grosser Überschuss an $AgCl$ zugegen ist, die Lösung des $KAg(CN)_2$

---

[1]) Berl. Ber. **26**, 1696.

nicht vollständig zu *AgCN* umgesetzt wird, sondern dass das daneben entstehende Chlorkalium wiederum auf das Cyansilber eingewirkt hat unter Rückbildung von $KAg(CN)_2$, m. a. W. dass das durch die Gleichung (4) auf Seite 66 zum Ausdruck gebrachte Gleichgewicht thatsächlich eintritt.

3. Auch bei der Bestimmung der Löslichkeit des Chlorsilbers in Cyankaliumlösung ist von Herrn Valenta ein Überschuss von Silbersalz angewendet worden.

Dass seine Bestimmungen einen zu niedrigen Wert geben, nimmt nach dem vorangegangenen nicht Wunder. Durch Anwendung des Überschusses ist ein Teil des erst als $KAg(CN)_2$ in Lösung gegangenen Chlorsilbers in der Form von *AgCN* ausgeschieden worden und bei dem Filtrieren der Lösung auf dem Filter liegen geblieben.

Ausserdem ist aber ein Gleichgewicht eingetreten, wie meine soeben beschriebenen Versuche aufs deutlichste zeigen.

Da sich nun dieses Gleichgewicht mit der Temperatur verschieben wird (vergl. die Beobachtung Liebigs, Seite 66) sind die von Herrn Valenta gefundenen Zahlen von der Temperatur abhängig[1]).

Es erhellt nun aus obigem ausserdem, dass Löslichkeitstabellen für Chlorsilber in Cyankaliumlösungen überflüssig sind, da sich mittels der gegebenen Gleichung (3) stets im voraus die Menge des Chlorsilbers berechnen lässt, welche von einem gegebenen Gewicht Cyankalium gelöst werden kann.

Das Studium des beschriebenen Gleichgewichts habe ich bereits in Angriff genommen und hoffe darüber demnächst ausführlicher zu berichten.

Herrn stud. chem. W. Reinders, welcher mich bei der Ausführung einiger Vorversuche unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank dafür abstatten.

[1]) Wo es sich um die Fixierung photographischer Platten oder Papiere handelt, wird durchweg ein Überschuss des Lösungsmittels zur Verwendung kommen; in diesem Falle geht das *AgCl* dann quantitativ nach der Gleichung (3) auf S. 66 in Lösung und ist von einem Gleichgewicht nicht die Rede.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium, Juli 1895.

Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern.

Von

Richard Löwenherz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Zweck und Einteilung der Untersuchung.

Bei der vorliegenden Untersuchung über das Glaubersalz wurden mehrere Zwecke verfolgt. Zunächst sollte festgestellt werden, ob der Schmelzpunkt von Hydraten durch Zusatz eines Nichtelektrolyten nach denselben Gesetzmässigkeiten erniedrigt wird, welche für einheitliche Körper, wie Wasser, Benzol u. s. w. gefunden worden sind. Zwar ist durch Lespieau[1]) vor nicht langer Zeit eine kurze diesbezügliche Untersuchung des Schwefelsäurehydrats veröffentlicht worden, aber speziell beim Glaubersalz war die Beantwortung dieser Frage interessant, weil bei diesem Körper die Schmelzerscheinung noch dadurch kompliziert wird, dass beim Schmelzen Anhydrid ausfällt.

Hieran schliessen sich Anwendungen der erhaltenen Resultate auf die verschiedenen Elektrolyten, Salzarten also, bei ihrem Zusatz zu Glaubersalz.

Ein zweiter Teil umfasst die Löslichkeitsbestimmungen, während einige theoretische Erörterungen den Schluss bilden.

Zur Erleichterung der Einsicht sei hier die Einteilung vorausgeschickt.

I. Schmelzpunktserniedrigung.

1. Versuchsanordnung der Schmelzpunktsbestimmung.
2. Zusatz von Nichtelektrolyten. Bestimmung der Konstante.
3. Zusatz von Natriumsalzen. Mögliche praktische Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung.
4. Zusatz von schwefelsauren Salzen.
5. Zusatz von ungleichionigen Salzen.

---

[1]) Vergl. Lespieau, Bull. de la soc. chim. de Paris (3) **11—12**, 71 (1894).

I. Schmelzpunktserniedrigung.

1. Versuchsanordnung der Schmelzpunktsbestimmung.

Nach einigen Vorversuchen wählte ich zur Schmelzpunktsbestimmung die Methode von Beckmann. Es erschien zunächst zwecklos, eine grössere Genauigkeit anzustreben, als bei den gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung üblich ist.

Eine grössere Quantität käufliches reines Glaubersalz wurde umkrystallisiert, und nachdem es durch Trocknen an der Luft einen ziemlich richtigen Wassergehalt hatte, wurde von Durchnittsproben der Wassergehalt genau bestimmt. Nun wird der Schmelzpunkt des Glaubersalzes durch Wasser nicht beeinflusst, so lange noch Anhydrid auf dem Boden liegt. Daher ist bei Zusatz eines Fremdkörpers zum Glaubersalz nur insofern eine Korrektion anzubringen, als durch den unrichtigen Wassergehalt die Konzentration des Fremdkörpers im geschmolzenen Teil eine andere ist. Ist z. B. durch die Analyse gefunden worden, dass der Wassergehalt um ein Hundertstel höher ist, als $Na_2SO_4 + 10Aq$ entspricht, so ist die Konzentration des Fremdkörpers um ein Hundertstel zu klein, und die gefundene Konstante muss dann schliesslich um ein Hundertstel ihres Wertes erhöht werden, resp. es kann, wie es in den folgenden Tabellen geschehen ist, bei der Berechnung der Konstante die Menge Glaubersalz um ein Hundertstel höher angenommen werden, als abgewogen wurde. Es ist also beim Glaubersalz nicht nötig, Salz vom richtigen Krystallwassergehalt zu haben, und man braucht nur diese kleine Korrektur anzuwenden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Glaubersalzes geschieht auf folgende Weise. 40 g krystallisiertes Glaubersalz werden in ein Glas gefüllt, das die Form des Beckmannschen Gefässes, aber kein Seitenrohr besitzt, denn letzteres wirkt störend dadurch, dass in dem-

selben sich erstarrtes Glaubersalz festsetzt. Dieses Glas wird durch einen gutschliessenden Kautschukpfropfen verschlossen und in Wasser von 35—40° gestellt. Nachdem die ganze Salzmenge geschmolzen ist, was durch Umschütteln beschleunigt wird, wird ein anderer Kautschukpfropfen aufgesetzt, durch den das Beckmannsche Thermometer und ein Rührer geht, der in der Regel bei nichtangreifenden Fremdkörpern aus einem 2 mm dicken Messingdraht bestand, um energisch rühren zu können. Dieses Gefäss wird dann in einen Glasmantel gestellt, der in einem Blech hängt, wie beim Beckmannschen Apparat. Zunächst wird das Gefäss mit dem Mantel in ein Glas mit Wasser gestellt, dessen Temperatur 5—8° unter dem Schmelzpunkt ist, und unter Rühren so lange darin gelassen, bis die Salzlösung sich auf 1—2° oberhalb des Schmelzpunktes abgekühlt hat. Dann wird der Apparat nebst Mantel schnell in ein anderes Glas mit Wasser gestellt, dessen Temperatur genau 2·0° unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Salzlösung ist, und dann so lange gerührt, bis das Quecksilber 0·2—0·3° oberhalb des Schmelzpunktes steht. Dann wird der Apparat drei Minuten stehen gelassen. Wird hierauf von neuem gerührt, so beginnt bald die Krystallisation; das um einige Zehntel Grade unter den Schmelzpunkt gesunkene Quecksilber steigt und nimmt nach längerem energischen Rühren einen konstanten Stand an, welcher als Schmelzpunkt notiert wird, und von dem es nach einiger Zeit herabsinkt. Der Verlauf ist also ähnlich, wie bei den gewöhnlichen Gefrierpunktsbestimmungen.

Das Salz wird dann wieder in Wasser von 35—40° geschmolzen. Wird der Versuch auf genau dieselbe Weise wiederholt, so weichen die einzelnen Bestimmungen nur um einige Tausendstel Grade voneinander ab.

So wurde der Schmelzpunkt des reinen Glaubersalzes bestimmt. Soll die Beeinflussung des Schmelzpunktes durch einen Fremdkörper untersucht werden, so wird die betreffende Substanz in einem Glas gewogen, darauf in das Glas des Apparates geschüttet und dann 40 g Glaubersalz zugefügt. Im übrigen wurde genau wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Glaubersalzes ohne Zusatz verfahren. Das Auskrystallisieren beginnt bei der angegebenen Unterkühlung in der Regel von selbst, sonst kann dieselbe durch Hineinwerfen eines Krystalles von Glaubersalz hervorgerufen werden; bei kleinen Depressionen war dies aber unnötig.

Aus dem Molekulargewicht M, der gefundenen Depression des Schmelzpunktes des Glaubersalzes D und der Anzahl Gramm P des gelösten Fremdkörpers, berechnet auf 100 g ($Na_2SO_4 + 10H_2O$), (und nicht auf 100 g Wasser) wurde die Konstante berechnet wie folgt:

$$\frac{M.D}{P} = \text{konstant.}$$

Die weiter unten folgenden Tabellen enthalten das Molekulargewicht M, die angewendete Menge Glaubersalz G, die zugefügte Menge Fremdkörper F und die beobachtete Depression D, woraus sich die Konstante ergiebt

$$\frac{M.G.D}{100\,F} = \text{konstant.}$$

Bei den gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen pflegt man nach Beendigung einer Bestimmung eine gewogene Menge von dem Fremdkörper hinzuzufügen und wieder den Gefrierpunkt zu bestimmen. Dieses Verfahren scheint beim Glaubersalz aus experimentellen Gründen nicht gut geeignet zu sein; es wurde daher für jede Konzentration von neuem eine gewogene Menge Glaubersalz mit einer gewogenen Menge Fremdkörper zusammengebracht, um genau die Konzentration zu kennen. Die einzelnen Bestimmungen sind daher getrennte Versuche, und es genügte daher im allgemeinen, mit jeder Substanz drei solche Versuche anzustellen, wozu die Konzentrationen so gewählt wurden, dass sie ungefähr den Depressionen von 0·4, dann 0·6 und 0·8° entsprachen.

Wenn das Salz, wie z. B. tertiäres Natriumphosphat, Krystallwasser enthält, so wurde in der Tabelle die Formel ohne Wasser angegeben, dasselbe wurde aber in geeigneter Weise in Rechnung gebracht, indem vorher eventuell der Gehalt an Krystallwasser bestimmt wurde.

Ausser den hier mitgeteilten Körpern wurden zu meiner Orientierung noch einige andere untersucht, wobei einige hier nicht mitgeteilte Erscheinungen beobachtet wurden, die ich später weiter zu verfolgen gedenke. Die hier mitgeteilten Zahlen dürften aber wohl schon genügen, um in das allgemeine Verhalten der verschiedenen Körper einen Einblick zu gewinnen.

2. Zusatz von Nichtelektrolyten: Bestimmung der Konstante.

Die ersten Versuche, mit Harnstoff angestellt, ergaben, dass der Schmelzpunkt des Glaubersalzes proportional der zugefügten Menge Harnstoff erniedrigt wird. Als dann andere Verbindungen genommen wurden, waren die Depressionen umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der betreffenden Substanz. Der Schmelzpunkt des Glaubersalzes wird also durch Zusatz von Fremdkörpern in derselben Weise erniedrigt, wie der von einheitlichen Körpern, wie Wasser, Benzol u. s. w.

Zunächst war nötig, die Konstante festzustellen, welche sich, wie oben angegeben, berechnet aus:

$$\frac{M.D}{P} = \text{konstant resp. } \frac{M.G.D}{100\,F} = \text{konstant.}$$

Hierzu sind aber die Elektrolyten nicht brauchbar, denn es war zu erwarten, dass dieselben besondere Eigentümlichkeiten wegen der Dissociation zeigen würden. Von Nichtelektrolyten fallen zunächst die Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt fort, da dieselben bei dem Versuch zu stark verdunsten. Dann müssen die Verbindungen, um zur Bestimmung der Konstante brauchbar zu sein, sich äusserst leicht im Wasser lösen. Ist dieses nicht der Fall, so ist das Verhalten ein ganz anderes, worauf ich später ausführlicher zurückzukommen gedenke.

Die Konstante wurde aus den in Tab. 1 mitgeteilten Depressionen berechnet zu 32·6. Es wurden hierzu die fünf Körper: Harnstoff, Glykokoll, Traubenzucker, Formamid und Glycerin benutzt, also Verbindungen, die ganz verschiedenen Klassen angehören, und es dürften daher diese Zahlen zum Beweis der gesetzmässigen Schmelzpunktserniedrigung genügen.

Tabelle 1.

Fremdkörper	Molekulargewicht M	g Glaubersalz G	g Fremdkörper F	Depression D	Konstante $\frac{M.G.D}{100\,F}$
Harnstoff CON_2H_4	60	40·43	0·3064	0·406	32·1
	60	40·45	0·4624	0·610	32·0
	60	40·70	0·6457	0·857	32·4
Glykokoll $C_2O_2H_5N$	75	41·12	0·3910	0·421	33·2
	75	41·51	0·6090	0·638	32·6
	75	40·55	0·9246	1·001	32·9
Traubenzucker	180	41·56	0·9110	0·406	33·3
$C_6H_{12}O_6$	180	41·00	1·4180	0·643	33·4
	180	41·21	1·9000	0·834	32·6
Formamid COH_3N	45	40·58	0·2260	0·407	32·9
	45	40·42	0·3446	0·619	32·7
	45	45·50	0·5124	0·809	32·3
Glycerin $C_3O_3H_8$	92	40·82	0·4170	0·358	32·2
	92	49·69	0·8418	0·592	32·1
	92	39·65	1·3816	1·211	32·0
		Mittel der 15 Konstanten			32·6

Bevor wir nun Betrachtungen darüber anstellen, inwieweit diese empirisch gefundene Konstante 32·6 mit der theoretisch aus der Schmelzwärme berechneten übereinstimmt, wollen wir diese als genügend festgestellt ansehen und das Resultat für die Untersuchung der verschiedenen Elektrolyten, also Salzarten, verwerten.

3. Zusatz von Natriumsalzen: mögliche praktische Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung.

Löst man ein Natriumsalz, z. B. Chlornatrium, in reinem Wasser auf, so dissociiert es sich in *Na* und *Cl*, und die Gefrierpunktserniedrigung ist infolgedessen fast doppelt so gross. Hier liegt aber die Sache anders. Die beim Schmelzen des Glaubersalzes entstehende, sehr konzentrierte Lösung enthält schon viel *Na*-Ionen, indem das Natriumsulfat schon teilweise in $Na + NaSO_4$, resp. in $Na + Na + SO_4$ zerfallen ist. Daher ist vorauszusehen, dass z. B. das Chlornatrium sich hier nur wenig dissociieren kann und die aus der Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes berechneten Konstanten nur wenig von den bei den Nichtelektrolyten gefundenen abweichen werden. In der That wurde beim Chlornatrium ungefähr dieselbe Konstante gefunden, wie bei Nichtelektrolyten.

Tabelle 2.

Fremdkörper	Molekulargewicht M	g Glaubersalz G	g Fremdkörper F	Depression D	Konstante $\frac{M.G.D}{100F}$
Chlornatrium $NaCl$	58·5	39·88	0·3390	0·489	33·7
	58·5	40·53	0·5034	0·705	33·2
	58·5	40·52	0.7054	1·011	34·0
Natriumkarbonat Na_2CO_3	106	40·82	0·6000	0·476	34·3
	106	40·11	0·9006	0·753	35·5
	106	38·53	1·1436	1·012	36·1
Natriumchromat Na_2CrO_4	162·5	41·08	0·9610	0·450	31·3
	162·5	40·66	1·3980	0·664	31·4
	162·5	40·74	2·0260	0·950	31·0
Natriumpersulfat $Na_2S_2O_8$	238	39·78	0·9136	0·321	33·3
	238	44·96	1·4060	0·430	32·7
	238	40·87	1·8460	0·642	33·8
Natriumphosphat Na_3PO_4	164	42·55	0·7103	0·379	37·2
	164	43·59	1·0822	0·573	37·8
	164	45·32	1·5059	0·765	37·8

Dasselbe gilt auch im allgemeinen für die übrigen Natriumsalze. Aus der Tab. 2 sieht man, dass die Konstanten der Natriumsalze in der Nähe von 32·6 liegen, auch beim tertiären Natriumphosphat, wo man infolge von hydrolytischer Spaltung einen bedeutend höheren Wert erwarten könnte, ist die Konstante nur ungefähr 15 Prozent höher als bei den Nichtelektrolyten. Infolgedessen kann man vielleicht diese Eigenschaft benutzen, um in diesem oder jenem Falle das Molekulargewicht von Salzen zu bestimmen, ohne die Dissociation berücksichtigen zu brauchen. Hat man kein geeignetes Natriumsalz, so wird man viel-

leicht das Glaubersalz durch ein anderes passendes, z. B. Kaliumsalz, ersetzen können und dann auf dieselbe Weise wie hier verfahren.

So z. B. enthält die Tab. 2 das von mir zuerst dargestellte Natriumpersulfat, dessen Darstellung von mir vor einiger Zeit veröffentlicht worden ist. Frühere Untersuchungen[1]) hatten ergeben, dass dem Kaliumpersulfat die Formel $K_2S_2O_8$ zukommt[1]); wäre dieses noch nicht der Fall gewesen, so könnte man jetzt die Formel des Natriumpersulfats feststellen.

Es wurde z. B. 44·96 g Glaubersalz und 1·4060 g Natriumpersulfat zusammengebracht und der Schmelzpunkt bestimmt. Die Depression war 0·430°. Berechnen wir nun die Konstante unter Annahme der verschiedenen möglichen Molekulargewichte, so finden wir:

Für $NaSO_4$ Mol.-Gew. = 119; Konstante = 16·4,
„ $Na_2S_2O_8$ „ = 238; „ = 32·7,
„ $Na_3S_3O_{12}$ „ = 357; „ = 49·1.

Da bei Annahme der Formel $Na_2S_2O_8$ die Konstante 32·7 ist, also mit der bei den Nichtelektrolyten gefundenen 32·6 übereinstimmt, bei der Annahme einer anderen Formel aber bedeutend abweicht, so hätte aus diesem einfach und schnell anzustellenden Versuch schon mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden können, dass $Na_2S_2O_8$ die richtige Formel ist, wenn es nicht eben schon auf andere Weise festgestellt worden wäre.

Ich beabsichtige, das Verhalten der Natriumsalze noch näher zu untersuchen, und daher mag das hier über dieselben Gesagte vorläufig genügen.

4. Zusatz von schwefelsauren Salzen.

Setzt man schwefelsaure Salze, die in Wasser wenig dissociiert sind, zum Glaubersalz hinzu, so wird sich nichts besonderes zeigen: die Konstante wird dieselbe oder wenig höher sein als die für Nichtelektrolyte gefundene 32·6. Aber wie verhalten sich die in Wasser stark dissociierten Sulfate wie Kaliumsulfat? Bei den Natriumsalzen wird die Dissociation grösstenteils zurückgedrängt, aber ein Blick auf Tab. 3, welche die Sulfate des Kaliums, Ammoniums und Lithiums enthält, lehrt, dass es bei den in Wasser stark dissociierten Sulfaten nicht der Fall ist, sondern dass dieselben eine doppelte Depression zeigen.

Erinnern wir uns, wie sich das Kaliumsulfat beim Auflösen in Wasser verhält, so finden wir, dass man hier eine stufenweise Disso-

[1]) **Löwenherz**, Chemiker-Zeitung 1892, S. 838; **Bredig**, Diese Zeitschrift **12**, 230 (1893).

ciation annimmt:

$$1. \quad K_2SO_4 = K + KSO_4$$
$$2. \quad K + KSO_4 = K + K + SO_4.$$

Die zweite Dissociation ist nur zum geringen Teil in dieser sehr konzentrierten Lösung von Natriumsulfat möglich, da diese Lösung schon viele SO_4-Ionen enthält; aber die erste Dissociation wird durch nichts verhindert, denn bei ihr entstehen nur die Ionen K und KSO_4, welche in der Natriumsulfatlösung noch nicht vorhanden sind, da dieselbe nur Na-, $NaSO_4$- und SO_4-Ionen enthält. Es wird also ein ziemlich vollkommener Zerfall des Kaliumsulfats in zwei Ionen, aber nur ein sehr unbedeutender in drei Ionen stattfinden und daher die Depression ungefähr doppelt so gross sein, wie bei Nichtelektrolyten. Ebenso wie Kaliumsulfat verhalten sich auch Ammoniumsulfat und Lithiumsulfat. Die Konstante bei diesen drei Salzen ist ca. 68, also ungefähr doppelt so gross als bei den Nichtelektrolyten, wo 32·6 gefunden wurde.

Wenn auch diese stufenweise Dissociation schon früher angenommen worden ist, so wird vielleicht dennoch manchem der Hinweis auf dieses Resultat erwünscht sein[1]).

Tabelle 3.

Fremdkörper	Molekulargewicht M	g Glaubersalz G	g Fremdkörper F	Depression D	Konstante $\frac{M.G.D}{100F}$
Kaliumsulfat K_2SO_4	174	39·64	0·4044	0·406	69·2
	174	41·20	0·7046	0·668	68·0
	174	39·86	1·0030	0·980	67.8
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	132	39·86	0·3210	0·423	69·3
	132	40·48	0·4514	0·587	69·5
	132	40·58	0·6012	0·779	69·4
Lithiumsulfat Li_2SO_4	110	41·10	0·3275	0·493	68·2
	110	41·20	0·5046	0·753	67·6
	110	40·75	0·7200	1·111	69·2

[1]) Ich will nicht unerwähnt lassen, dass man als Gegner dieser Annahme die doppelte Depression auch noch anders, nämlich durch eine Doppelsalzbildung erklären kann. Fügen wir z. B. Kaliumsulfat zum Glaubersalz hinzu, so könnte folgende Doppelsalzbildung eintreten:

$$K_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2\,KNaSO_4.$$

Durch Zusatz von nur einem Molekül K_2SO_4 würde man also dann zwei Moleküle eines Fremdkörpers, nämlich $2\,KNaSO_4$ erhalten. Also auch auf diese Weise würde die doppelte Depression erklärlich sein.

Ich gedenke später noch darauf zurückzukommen, ob diese Annahme gerechtfertigt ist.

5. Zusatz von ungleichionigen Salzen.

Der Zusatz von ungleichionigen Salzen ist komplizierter, als es im ersten Augenblick scheinen mag. Fügen wir z. B. Chlorkalium hinzu, so wird bei einem Teil, da die Dissociation der ungleichionigen Salze nicht verhindert wird, wie beim Auflösen in reinem Wasser, der Zerfall in K- und Cl-Ionen stattfinden, wodurch die Depression verdoppelt wird. Ausserdem kann aber noch gleichzeitig bei einem anderen Teil eine doppelte Umsetzung stattfinden unter Bildung von Kaliumsulfat, welches seinerseits weiter in Ionen zerfällt:

$$2KCl + Na_2SO_4 = 2NaCl + K_2SO_4$$
$$2NaCl + K_2SO_4 = 2NaCl + K + KSO_4.$$

Durch Zusatz von nur zwei Molekülen Chlorkalium entstehen also auch so vier Moleküle eines Fremdkörpers, und auch durch diesen Vorgang ebenso wie durch die einfache Dissociation des Chlorkaliums wird die Depression doppelt so gross als normal. Wie man aus Tab. 4 sieht, geben auch Chlorkalium und Kaliumnitrat eine doppelte Erniedrigung.

Tabelle 4.

Fremdkörper	Molekulargewicht M	g Glaubersalz G	g Fremdkörper F	Depression D	Konstante $\frac{M.G.D}{100F}$
Chlorkalium KCl	74·5	41·10	0·2240	0·490	67·0
	74·5	43·12	0·3360	0·697	66·6
	74·5	40·19	0·4652	1·043	67·1
Kaliumnitrat KNO_3	101	40·50	0·2452	0·387	64·6
	101	40·00	0·3924	0·623	64·1
	101	41·42	0·5456	0·833	63·9
Kaliumchromat K_2CrO_4	194·5	39·91	0·3130	0·400	99·2
	194·5	39·82	0·4808	0·604	97·3
	194·5	40·55	0·7214	0·912	99·7
Kaliumkarbonat K_2CO_3	138	40·24	0·3030	0·556	101·9
	138	39·67	0·4598	0·867	103·2
	138	40·99	0·6168	1·117	102·4

Ist das ursprüngliche Salz in Wasser nur äusserst wenig dissociiert, so könnte die Erniedrigung in diesem Falle sogar noch grösser sein, als sie verhältnismässig im Wasser ist. Nehmen wir z. B. an, das Salz $M^{II}Cl_2$ des zweiwertigen Metalles M^{II} ist in Wasser nur unbedeutend dissociiert und giebt hier ungefähr die normale Erniedrigung, so kann aber in der Glaubersalzlösung teilweise folgende doppelte Umsetzung stattfinden:

$$M^{II}Cl_2 + Na_2SO_4 = 2NaCl + M^{II}SO_4.$$

Es würden also aus einem zugesetzten Molekül $M^{II}Cl_2$ drei Moleküle Fremdkörper entstehen können, nämlich $2\,NaCl$ und $M^{II}SO_4$, es würde also die Erniedrigung bedeutend grösser sein können, als verhältnismässig im Wasser, wo wir sie als normal angenommen hatten. Hiermit ist aber natürlich noch nicht gesagt, dass in einem solchen Falle die Erniedrigung wirklich bedeutend grösser ist, was davon abhängt, wie gross der Teil ist, der sich doppelt umsetzt.

Ähnlich liegt es bei zweibasischen Säuren, z. B. beim Kaliumkarbonat. Ein Teil kann zerfallen in $K + K + CO_3$, und ausserdem kann bei einem anderen Teil die doppelte Umsetzung stattfinden:

$$K_2CO_3 + Na_2SO_4 = Na_2CO_3 + K_2SO_4$$
$$Na_2CO_3 + K_2SO_4 = Na_2CO_3 + K + KSO_4.$$

Durch beide Vorgänge, die wohl beide hier stattfinden, entstehen aus einem Molekül K_2CO_3 drei Moleküle von Fremdkörpern, wodurch die Erniedrigung eine dreifache sein kann.

Die beiden in Tab. 4 verzeichneten Salze Kaliumkarbonat und Kaliumchromat geben eine dreifache Erniedrigung.

Gehen wir nun zu den Löslichkeitsbestimmungen über.

II. Löslichkeitsbestimmungen.

1. Zweck der Löslichkeitsbestimmungen.

Dieser Teil der Arbeit hängt teilweise mit den Untersuchungen zusammen, mit denen Herr Prof. Goldschmidt im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, und ich muss daher auf seine Arbeit hinweisen, die vor kurzem unter dem Titel: „Die molekulare Löslichkeitserhöhung I" im Band **17** dieser Zeitschrift S. 145 erschienen ist. Es ist in dieser Arbeit gezeigt worden, wie durch Zusatz eines Nichtelektrolyten die Löslichkeit von Krystallwasser enthaltenden Salzen geändert wird, wodurch die Löslichkeitskurven und damit die Schnittpunkte der Kurven des Hydrates und Anhydrides verschoben werden. Der neue Schnittpunkt muss dann bei der Temperatur liegen, bis zu welcher der Schmelzpunkt bei demselben Zusatz des Nichtelektrolyten herabgedrückt wird. Dieses ist näher in jener Arbeit des Herrn Prof. Goldschmidt auseinandergesetzt worden. Derselbe untersuchte die Löslichkeitsbeeinflussung des Paranitrophenolnatriums und stellte den Schnittpunkt der Kurven fest, konnte aber aus experimentellen Gründen zur Kontrolle der Resultate nicht direkt die Schmelzpunktserniedrigung bestimmen. Daher versuchte ich, die Arbeit des Herrn Goldschmidt in diesem Punkte zu ergänzen. Die betreffenden Fragen sind hier noch nicht

erschöpfend behandelt, und es bleibt noch manche zu beantworten übrig, doch sind im allgemeinen folgende Punkte näher untersucht worden:

1. Liegt der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven des Natriumsulfats, wenn das Wasser 12 g Harnstoff auf 100 g H_2O enthält, bei derselben Temperatur, bei welcher Glaubersalz schmilzt, wenn man ihm so viel Harnstoff zusetzt, dass nach dem Schmelzen auf 100 g H_2O ebenfalls 12 g Harnstoff kommen?

2. Ist gemäss der citierten Arbeit des Herrn Goldschmidt die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser, das 12 g Harnstoff auf 100 g H_2O enthält, grösser als in reinem Wasser?

3. Ist die Löslichkeit des Anhydrides in derselben Harnstofflösung eine andere als in reinem Wasser?

Der zweite Punkt ist schon eingehend in der citierten Arbeit des Herrn Goldschmidt behandelt worden, die beiden anderen noch nicht.

Ich beginne mit dem Beobachtungsmaterial.

2. Ausführung und Resultate der Löslichkeitsbestimmungen.

Für die Löslichkeitsbestimmungen wurde der Apparat von van Deventer mit einer Rührvorrichtung nach Witt benutzt. Die ganze Vorrichtung ist in der citierten Arbeit des Herrn Prof. Goldschmidt genau beschrieben und abgebildet worden, so dass ich auf dieselbe verweisen kann.

Bei diesen Löslichkeitsbestimmungen ist insofern eine gewisse Schwierigkeit vorhanden, als beim Glaubersalz sich bekanntlich die Löslichkeit ganz besonders stark mit der Temperatur ändert, ferner ist es beim Hydrat und beim Anhydrid etwas schwierig den richtigen Grad der Sättigung zu erhalten und z. B. Übersättigung vorzubeugen. Der oben genannte Apparat scheint gut für diese Löslichkeitsbestimmungen geeignet zu sein. Da es hier nun besonders auf relative Genauigkeit ankommt, so schien es mir unthunlich, für die Löslichkeit des Natriumsulfats in reinem Wasser die Beobachtungen anderer zu benutzen. Es wurden daher zweierlei Löslichkeitsbestimmungen des Natriumsulfats ausgeführt, erstens in reinem Wasser, zweitens in Wasser, das nach der Sättigung 12.0 g Harnstoff auf 100 g Wasser enthielt, beide sowohl oberhalb als unterhalb des Schmelzpunktes.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Glaubersalzes in reinem Wasser ist einfach. 10—15 g der gesättigten Lösung, erhalten durch Rühren von Natriumsulfat mit Wasser im genannten Apparate, wurden im Masskolben auf 50 ccm verdünnt und zweimal je 10 ccm wurden im Platintiegel zur Trockene eingedampft und geglüht. Aus dem so erhaltenen Gewicht von Natriumsulfat, das $^1/_2$ bis 1 g betrug, wurde die Löslich-

keit des Natriumsulfats in reinem Wasser unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes bestimmt.

Zur Feststellung der Löslichkeit des Natriumsulfats in der Harnstofflösung wurde so verfahren:

Es wurde immer krystallisiertes Glaubersalz angewandt. Durch einen Vorversuch bei 25° wurde die Zunahme der Löslichkeit durch den Zusatz von Harnstoff ermittelt, und daraus konnte berechnet werden, wie viel Harnstoff zu dem Gemenge von Glaubersalz und Wasser zugesetzt werden muss, damit nach der Sättigung die Lösung wirklich 12·0 g Harnstoff auf 100 g Wasser enthält. Daraus konnte dann weiter berechnet werden, wie viel Harnstoff bei den übrigen Temperaturen zuzusetzen ist. Oberhalb des Schmelzpunktes wurde zur Bestimmung der Löslichkeit im genannten Apparat eine bestimmte Menge krystallisiertes Glaubersalz abgewogen und dieselbe bei ungefähr 40° zum Schmelzen gebracht. Da dadurch Anhydrid zu Boden fällt, so kann nun in gewöhnlicher Weise die Löslichkeitsbestimmung gemacht werden, ohne dass erst Anhydrid dargestellt zu werden braucht. Da andererseits das Gewicht des angewandten Glaubersalzes bekannt ist, so weiss man, wie viel Wasser beim Schmelzen entsteht und wie viel Harnstoff zugesetzt werden muss, um die richtige Konzentration zu erhalten. Zur Sicherheit wurde aber jedesmal noch die in der gesättigten Lösung vorhandene Menge Harnstoff analytisch festgestellt. War dieselbe etwas zu gross oder zu klein, so konnte durch Interpolation auf gewöhnliche Weise, aus der hier bestimmten Löslichkeit des Natriumsulfats in reinem Wasser und derjenigen bei Zusatz von Harnstoff, die Menge Natriumsulfat berechnet werden, welche sich in 100 g Wasser plus 12 g Harnstoff löst. Ausser dieser gewöhnlichen wurde noch eine theoretische Interpolation versucht, da aber bei den Versuchen die Menge des Harnstoffes ziemlich genau die richtige war und. es sich bei der Interpolation daher nur um sehr kleine Differenzen handelte, so gaben beide Methoden dasselbe Resultat, und ich will deshalb nicht näher auf diese theoretische Interpolation eingehen.

Die Analysen der gesättigten Lösung von Natriumsulfat in Wasser plus Harnstoff wurden so gemacht, dass 10—15 g der gesättigten Lösung, erhalten in der oben beschriebenen Weise, zunächst auf 50 ccm verdünnt wurden. Dann wurden mit je 5 ccm zwei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt. Aus der entstandenen Quantität Ammoniak wurde die Menge des Harnstoffs berechnet. Dann wurde in je 10 ccm zweimal der Gehalt an Natriumsulfat bestimmt, indem erst die Lösung mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand geglüht

wurde, wodurch der Harnstoff ohne Spritzen entfernt werden konnte; der Rückstand wurde dann noch mit Schwefelsäure behandelt und wieder geglüht. Der so gefundene Gehalt an Natriumsulfat wurde dann eventuell auf die angegebene Weise korrigiert.

Die Tabelle 5 enthält die Löslichkeit des Natriumsulfats in reinem Wasser und die Tabelle 6 die Löslichkeit des Natriumsulfats in Wasser, das 12·0 g Harnstoff auf 100 g Wasser enthält. Beide Tabellen geben sowohl die Löslichkeit berechnet auf 100 g Lösung als auch auf 100 g Wasser an. Die Differenz der einzelnen Löslichkeitsbestimmungen entspricht einem Wägefehler von etwa 1—2 mg.

Tabelle 5.

Löslichkeit des Natriumsulfats in reinem Wasser.

Temperatur	Anzahl g Natriumsulfat enthalten in 100 g Lösung				Anzahl g Natriumsulfat enthalten in 100 g Wasser			
	I	II	III	Mittel	I	II	III	Mittel
24·83	21·60	21·61	21·65	21·62	27·55	27·57	27·63	27·58
28·32	26·44	26·51		26·48	35·95	36·07		36·01
31·90	32·36	32·31		32·34	47·84	47·74		47·79
34·85	33·08	33·09		33·09	49·43	49·46		49·45
39·92	32·57	32·59	32·58	32·58	48·31	48·34	48·32	48·32

Tabelle 6.

Löslichkeit des Natriumsulfats in Wasser, das 12 g Harnstoff auf 100 g Wasser enthält.

Temperatur	Anzahl g Natriumsulfat enthalten in 100 g Lösung			Anzahl g Natriumsulfat enthalten in 100 g Wasser + 12 g Harnstoff		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel
20·86	16·62	16·67	16·65	22·32	22·40	22·36
24·83	21·17	21·24	21·21	30·10	30·20	30·15
28·32	26·49	26·50	26·50	40·36	40·38	40·37
29·83	28·19	28·27	28·23	43·99	44·13	44·06
34·85	27·69	27·76	27·73	42·89	43·03	42·96
39·92	27·23	27·15	27·19	41·91	41·73	41·82

3. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen.

a) Die Schnittpunkte der Kurven.

Von einem Gemisch von Glaubersalz und Harnstoff, so beschaffen, dass nach dem Schmelzen 12·0 g Harnstoff auf 100 g Wasser kamen, wurde der Schmelzpunkt bestimmt und eine Depression von 3·13° gefunden (wobei das Auskrystallisieren durch Einwerfen eines Krystalles

von Glaubersalz hervorgerufen wurde). Dann wurde das Beckmann'sche Thermometer bei den entsprechenden Temperaturen mit einem Normalthermometer verglichen und dabei gefunden, dass nach dieser Methode der Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei 32·39° und der Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei dem angegebenen Zusatz von Harnstoff, daher bei 29·26° liegt. (Die Temperaturen sind alle korrigiert.) Andererseits war mit diesem Normalthermometer dasjenige Thermometer verglichen worden, welches für die Löslichkeitsbestimmungen benutzt worden war.

Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven des Hydrates und Anhydrides in reinem Wasser muss also bei 32·39° und derjenige bei dem genannten Zusatz von Harnstoff bei 29·26° liegen. Die Berechnung der Schnittpunkte wurde nach verschiedenen Methoden ausgeführt, welche aber alle das Resultat gaben, dass die beiden Schnittpunkte mit den beiden Schmelzpunkten gut übereinstimmen. Für diese Berechnungen will ich folgendes Beispiel geben:

Berechnen wir den Schnittpunkt der Löslichkeitskurven des Natriumsulfats unter Benutzung der in Tabelle 5 enthaltenen Zahlen und zwar derjenigen, die angeben, wie viel Gramm Natriumsulfat gelöst sind in 100 g Lösung (und nicht in 100 g Wasser).

Stellen wir folgende drei Gleichungen auf:

$$L_1 = a + bt_1 + ct_1^2$$
$$L_2 = a + bt_2 + ct_2^2$$
$$L_3 = a + bt_3 + ct_3^2.$$

Setzen wir für t_1, t_2, t_3 ein die Temperaturen 24·83, dann 28·32 und 31·90 und hierauf aus Tabelle 5 für L_1, L_2 und L_3 die diesen drei Temperaturen entsprechenden Löslichkeiten, wir erhalten so die drei Gleichungen:

$$21{\cdot}62 = a + 24{\cdot}83 \cdot b + (24{\cdot}83)^2 c$$
$$26{\cdot}48 = a + 28{\cdot}32 \cdot b + (28{\cdot}32)^2 c$$
$$32{\cdot}34 = a + 31{\cdot}90 \cdot b + (31{\cdot}90)^2 c.$$

Aus diesen drei Gleichungen können wir a, b und c berechnen und erhalten für die Kurve des Hydrates:

$$C_H = 11{\cdot}34 - 0{\cdot}4437\,t + 0{\cdot}03455\,t^2.$$

Die Löslichkeitskurve des Anhydrides ist so wenig gekrümmt, dass für dieselbe nur zwei Konstanten nötig sind. Nehmen wir die beiden Gleichungen:

$$L_4 = a_1 + b_1 t_4$$
$$L_5 = a_1 + b_1 t_5$$

und setzen wir für t_4 und t_5 die beiden Temperaturen 34·85 und 39·92 und für L_4 und L_5 die entsprechenden Löslichkeiten ein. Bestimmen wir nun a_1 und b_1, so finden wir für die Löslichkeitskurve des Anhydrides: $C_A = 36{\cdot}60 - 0{\cdot}1006t$

Setzen wir nun die beiden Ausdrücke für C_H und C_A einander gleich und lösen die Gleichung in Bezug auf t, so finden wir für den Schnittpunkt $t = 32{\cdot}46^0$, also in guter Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Schmelzpunkt des Glaubersalzes 32·39°.

Betrachten wir nun die Tabelle 6, welche die Löslichkeiten bei dem angegebenen Zusatz von Harnstoff enthält, so sehen wir, dass der höchste gefundene Wert liegt bei 29·83°. Der Schnittpunkt muss daher in der Nähe von 29·83° liegen und zwar entweder zwischen 29·83° und 28·32 oder zwischen 29·83° und 34·85, aber es ist zunächst noch unbestimmt, ob er oberhalb oder unterhalb von 29·83° liegt. Berechnen wir daher den Schnittpunkt der Löslichkeitskurven in derselben Weise wie oben, indem wir wieder drei Gleichungen für das Hydrat aufstellen und die Löslichkeiten, gefunden bei 20·86, ferner bei 24·83 und bei 28·32, einsetzen und für das Anhydrid nur zwei Gleichungen aufstellen und die Löslichkeiten bei 34·85 und bei 39·92° einsetzen. Wir finden so für die Kurve des Hydrats

$$C_H' = 18{\cdot}19 - 1.101t + 0{\cdot}04923t^2$$

und für die Kurve des Anhydrides:

$$C_A' = 31{\cdot}44 - 0{\cdot}1065t.$$

Setzen wir C_H' und C_A' einander gleich, so erhalten wir für den Schneidepunkt $t' = 29{\cdot}36^0$. Die Bestimmung bei 29·83° stellt also, weil diese Temperatur oberhalb des Schnittpunktes liegt, die Löslichkeit des Anhydrides dar. Wir haben also auch für die Anhydridkurve drei Löslichkeitsbestimmungen und können also auch für diese, wie beim Hydrat, drei Gleichungen aufstellen, indem die Löslichkeiten für die Temperaturen 39·92 dann 34·85 und 29·83 eingesetzt werden, und wir finden so für die Anhydridkurve:

$$C_A'' = 30{\cdot}49 - 0{\cdot}0553t - 0{\cdot}000685t^2.$$

Indem wir nun C_H' und C_A'' einander gleichsetzen, finden wir für den Schnittpunkt $t'' = 29{\cdot}35^0$, also eine gute Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei Zusatz der entsprechenden Menge Harnstoff, nämlich 29·26 *C.*

Die Erniedrigung des Schnittpunktes der Löslichkeitskurven ist $32{\cdot}46 - 29{\cdot}35 = 3{\cdot}11^0$. Die Depression aus der Schmelzpunktsbestimmung war 3·13, also ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die folgende Zusammenstellung erleichtert die Übersicht über diese Resultate:

Glaubersalz ohne Zusatz.

Schmelzpunkt 32·39; Schnittpunkt 32·46; Diff. 0·07;

Glaubersalz bei Zusatz von Harnstoff (12 g Harnstoff auf 100 g Wasser).

Schmelzpunkt 29·26; Schnittpunkt 29·35; Diff. 0·09.

Erniedrigung des Schmelzpunktes 3.13; des Schnittpunktes 3·11; Diff. 0·02.

Die beigefügte Fig. 1 stellt graphisch die Löslichkeitskurven des Natriumsulfats mit und ohne Zusatz von Harnstoff dar, und zwar wurde der Gehalt bezogen auf 100 g Lösung (nicht auf 100 g Wasser). Hierbei liegen auffälligerweise die beiden Kurven für das Hydrat dicht bei einander, für das Anhydrid aber liegen sie weit entfernt.

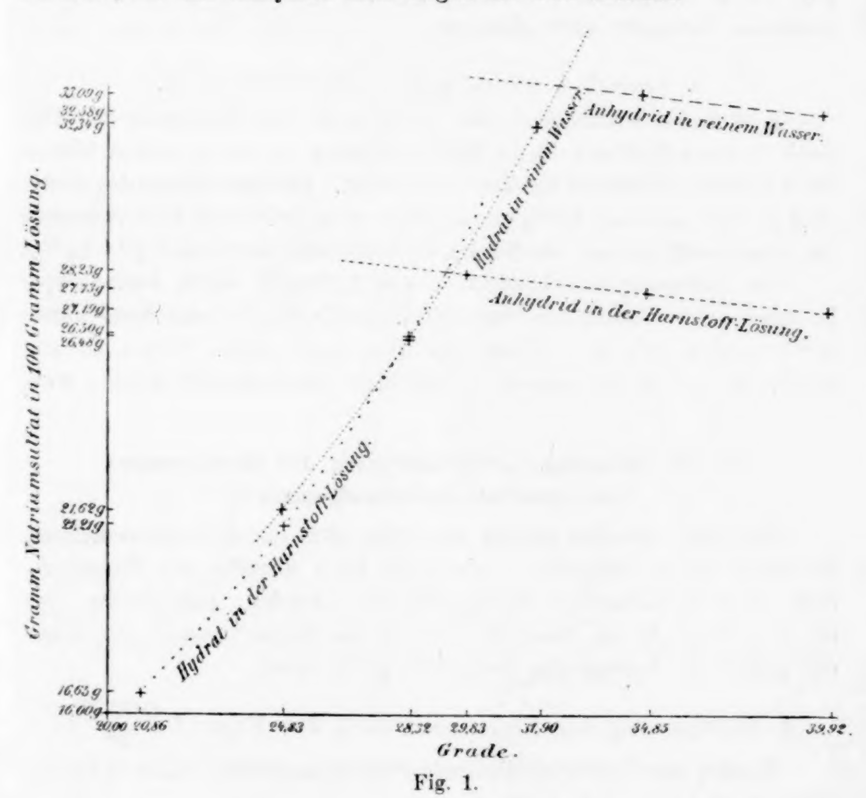


Fig. 1.

b. Löslichkeitserhöhung beim Hydrat.

Wie nach der oben citierten Arbeit des Herrn Prof. Goldschmidt zu erwarten war, wird die Löslichkeit des Natriumsulfats durch den Harnstoffzusatz erhöht. Das Verhältnis der Löslichkeit des Natriumsulfats in der Harnstofflösung zu der in reinem Wasser ist bei 24·83 °

$= 1{\cdot}093$ und bei $28{\cdot}32^{\circ} = 1{\cdot}121$ (Tabelle 5 und 6). Die Abweichung dieser beiden Zahlen ist grösser, als der wahrscheinliche Versuchsfehler beträgt, da es hier nur auf relative Genauigkeit ankommt. Nach Herrn Prof. Goldschmidt (die citierte Arbeit S. 148, Formel 9, wo näheres über die Bedeutung der Buchstaben zu ersehen ist) ist

$$\frac{l\,C}{c} = \frac{W_H \Delta}{2i\,T_s(T_s - \Delta)}.$$

Es müsste danach das Verhältnis der Löslichkeiten bei 24·83 und bei 28·32 gleich sein. Aber trotzdem ist dies keineswegs ein Einwand gegen diese Formel, da dieselbe, abgesehen von allem anderen, nur für verdünnte Lösungen anwendbar ist.

c. Löslichkeitsverminderung beim Anhydrid.

Wie man aus Tabelle 5 und 6 sieht, ist das Verhältnis der Löslichkeit des Anhydrides in der Harnstofflösung zu der in reinem Wasser bei $34{\cdot}85^{\circ} = 0{\cdot}869$ und bei $39{\cdot}92^{\circ} = 0{\cdot}866$. Die Löslichkeit des Anhydrides wird also um 13 % vermindert, also, wie sehr bemerkenswert ist, sogar noch stärker, als die des Hydrats vergrössert wird (9—12 %).

Die Änderung der Löslichkeit von Hydraten durch Fremdkörper ist schon in der Arbeit des Herrn Prof. Goldschmidt eingehend untersucht worden, die von Anhydriden aber noch nicht. Dieses ist also ein Punkt, wo die vorliegende Arbeit noch vervollständigt werden wird.

III. Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes vom theoretischen Standpunkte[1]).

Von zwei Gesichtspunkten aus lässt sich die Schmelzerscheinung des Glaubersalzes betrachten; einerseits kann dieselbe der Hauptsache nach als dem Schmelzen analog aufgefasst werden, andererseits aber als eine Folge davon, dass die Tension des Krystallwassers derjenigen der gesättigten Lösung des Anhydrids gleich wird.

1. Berechnung der Konstante nach der Formel $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$.

Wendet man zunächst die erste Betrachtungsweise an, so liegt die Frage nahe, ob auch hier die Formel

$$\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$$

für die molekulare Erniedrigung anwendbar ist, und welche Bedeutung hier diese Grösse und auch W haben; T ist offenbar $273 + 32{\cdot}4 = 305{\cdot}4$.

[1]) Nach gütiger Mitteilung des Herrn Prof. van't Hoff.

Wird angenommen, dass dx Kilogrammmoleküle Fremdkörper in 100 Kilogramm Glaubersalz eine Schmelzpunktserniedrigung dt erzeugen, so ist nach der üblichen Auffassung $\frac{dt}{dx}$ die molekulare Schmelzpunktserniedrigung. Es wird dann der bekannte Kreisprozess vollzogen. Glaubersalz schmilzt also in Berührung mit seinem Schmelzprodukt, worin der Fremdkörper in geeigneter Konzentration vorhanden ist. (Die Menge dieses Schmelzproduktes ist so gross, dass diese Konzentration sich unwesentlich ändert und also die Temperatur $T-dt$ bleibt.) Die schmelzende Glaubersalzmenge sei $\frac{100}{dx}$ Kilogramm, und in seinem Schmelzprodukt kommt also gerade ein Kilogrammmolekül Fremdkörper vor; die absorbierte Wärmemenge ist $\frac{100\,W}{dx}$, falls W die latente Schmelzwärme eines Kilogramms Glaubersalz ist. Die Temperatur wird jetzt um dt erhöht, osmotisch so viel Schmelzprodukt ausgepresst, wie ein gelöstes Kilogrammmolekül Fremdkörper enthält, wozu $2\,T$ Arbeit aufgewandt wird. Diese ausgepresste Menge lässt man bei T mit Anhydrid zu Hydrat werden und kühlt das Ganze um dt ab. Man erhält so, indem Arbeit gleich Wärme multipliziert mit dem Quotienten von der Temperaturdifferenz durch die absolute Temperatur ist,

$$2\,T = \frac{100\,W}{dx} \cdot \frac{dt}{T},$$

also

$$\frac{dt}{dx} = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}.$$

Die Formel ist also in ihrer alten Bedeutung noch auf diesen Fall anwendbar und ergiebt, da W nach Cohen[1]) $\frac{16509}{322}$ ist, 36·4 für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung, oder 36, falls statt der abgerundeten Zahl 0·02 die genauere 0·198 genommen wird.

Die Differenz zwischen gefunden 32·6 und berechnet 36 mag zum Teil in der nicht berücksichtigten Löslichkeitsbeeinflussung gefunden werden.

2. Berechnung der Konstante aus der Tension.

Wird andererseits das Gleichwerden von Krystallwassertension und Tension der gesättigten Anhydridlösung zu Grunde gelegt, so entsteht folgendes, für den Fall wenigstens, dass es sich um wenig lösliche Anhydride handelt, deren Löslichkeit nicht durch Zusatz von Fremd-

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 86 (1894).

körpern geändert wird. Die Betrachtung kommt dann darauf hinaus, dass durch den Zusatz eines Fremdkörpers die Tension pp_2 der gesättigten Anhydridlösung (Fig. 2) um dp erniedrigt wird und der Schneidepunkt p mit der Krystallwassertensionskurve pp_1 um dt verschoben wird.

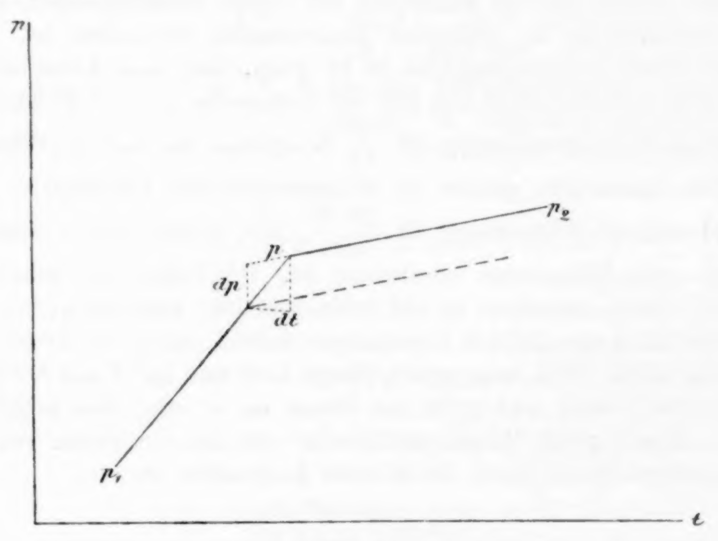


Fig. 2.

Ist die Schmelzgleichung des Hydrats:

$$AnH_2O = \frac{b-n}{b} A + \frac{n}{b} AbH_2O,$$

z. B.[1])

$$Na_2SO_4\,10H_2O = \frac{5{\cdot}8}{15{\cdot}8} Na_2SO_4 + \frac{10}{15{\cdot}8}(Na_2SO_4 + 15{\cdot}8\,H_2O)$$

und sind dx Kilogrammmoleküle des Fremdkörpers auf 100 Kilo des Hydrates. Nach **Raoult** ist dann die relative Tensionserniedrigung:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dx}{\frac{100}{(AnH_2O)} \frac{n}{b}(i+b) + dx} = \frac{b(AnH_2O)dx}{100n(i+b)},$$

worin i sich auf A bezieht.

Weiter ist:

$$\frac{dp}{pdt} = \frac{dp_1}{pdt} - \frac{dp_2}{pdt} = \frac{q_1 - q_2}{2T^2}$$

[1]) Nach den oben mitgeteilten Interpolationen und Versuchen enthalten nämlich beim Schmelzpunkt 100 g Lösung 33·34 g Natriumsulfat.

und darin:

$$q_1 = L + \left\{ H_2O + \frac{1}{n} A = \frac{1}{n} A n H_2O \right\}$$

$$q_2 = L + \left\{ H_2O + \frac{1}{b} A = \frac{1}{b} A b H_2O \right\}.$$

L ist die latente Dampfwärme von 18 Kilo Wasser, und die zwischen Klammern gebrachte Grösse ist die Wärme, welche entwickelt wird, falls diese 18 Kilo Wasser resp. zu Hydrat oder zu gesättigter Lösung werden.

Somit gilt $q_1 - q_2$ für die Reaktion:

$$H_2O + \frac{1}{n} A + \frac{1}{b} A b H_2O = \frac{1}{n} A n H_2O + H_2O + \frac{1}{b} A,$$

oder

$$\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{b} \right) A + \frac{1}{b} A b H_2O = \frac{1}{n} A n H_2O,$$

d. h. mit anderen Worten: Bildung von $\frac{1}{n}$ Molekül Hydrat aus dem Schmelzprodukt, d. h. aus Lösung und Anhydrid. Die auftretende Wärmeentwicklung dabei ist $\frac{1}{n} (A n H_2O) W$, wodurch

$$\frac{dp}{pdt} = \frac{(A n H_2O) W}{2 n T^2},$$

was durch die Einführung in die erste Gleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{b (A n H_2O) dx}{100 n (i + b)}$$

zum Ausdruck führt:

$$\frac{b (A n H_2O) dx}{100 n (i + b) dt} = \frac{(A n H_2O) W}{2 n T^2}$$

$$\frac{dt}{dx} = \frac{0{\cdot}02\, T^2}{W} \cdot \frac{b}{i + b}.$$

Diese Gleichung differiert nur um das Glied $\frac{b}{i+b}$ von der üblichen. Sie fällt damit zusammen für den Grenzfall höchster Verdünnung, wofür Raoults Tensionsgesetz gültig ist; denn dann wird b so gross, dass $\frac{b}{i+b}$ gleich eins ist. Machen wir die Anwendung auf Glaubersalz, wo $\frac{0{\cdot}02\, T^2}{W}$ nach obigen gleich 36 ist und b aus den Löslichkeitsbestimmungen 15·8, so erhält man, falls i gleich eins ist (die Ionenspaltung ist bei diesen hohen Konzentrationen wohl sehr gering), 33·8.

Zu bemerken ist natürlich, dass beim Glaubersalz erstens die entstehende Lösung nicht verdünnt ist und andererseits die Löslichkeit des Anhydrids durch Zusatz des Fremdkörpers bedeutend geändert wird, während auch i grösser als eins ist, so dass die Übereinstimmung mit der gefundenen Konstante 32·6 wohl zum Teil auf Zufall beruht.

Vieles, was hier vom Glaubersalz gesagt worden ist, wird wohl auch für andere Hydrate gelten.

Wenn auch viele Punkte dieser Arbeit noch näher untersucht werden müssen, so dürften doch andererseits manche Resultate sicher sein und daher ihre Veröffentlichung gerechtfertigt erscheinen.

Herrn Prof. van't Hoff spreche ich für seine freundliche Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank aus.

Amsterdam, im Juli 1895.

Ueber das Zusammenfliessen und Ausheilen fliessend-weicher Krystalle.

Von

O. Lehmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Lässt man einen Öltropfen in spezifisch gleich schwerem, verdünntem Alkohol schweben und deformiert ihn, so nimmt er alsbald wieder infolge der Wirkung der Oberflächenspannung vollkommene Kugelgestalt an.

Bringt man zwei solche Öltropfen in Berührung, so dass sie zusammenfliessen, so vereinigen sie sich aus gleicher Ursache zu einer einzigen grösseren Kugel.

Wenn jemand behaupten würde, er habe dieselbe Beobachtung bei einem frei schwebenden Krystall gemacht, es habe z. B. ein verstümmelter Oktaëder infolge der Wirkung der Oberflächenspannung wieder ringsum symmetrische, vollkommene Form angenommen, oder es seien zwei kleine Oktaëder zu einem grösseren zusammengeflossen, so würde man ihm, gestützt auf die allgemein üblichen Vorstellungen über die Konstitution und die Eigenschaften der Krystalle, sagen, er müsse sich getäuscht haben, dergleichen sei ganz unmöglich.

Und doch findet diese Erscheinung wirklich statt und lässt sich mit Leichtigkeit beobachten, zudem bei einer Substanz, die wir alltäglich im Haushalt verwenden, — bei der Seife! Allerdings eignet sich nicht jede Seife gleich gut zu dem Versuch, es ist eine solche nötig, deren Krystalle fliessendweich sind, wie es speziell beim ölsauren Kali der Fall ist.

Löst man etwas ölsaures Kali in einem Tropfen Alkohol auf dem Objektträger eines Mikroskops unter Erwärmen, so dass auch beim Sieden des Alkohols noch etwas ungelöste Substanz übrig bleibt, so sieht man beim Abkühlen spitz oktaëdrische Krystalle des tetragonalen Systems auftreten, welche beim Strömen der Flüssigkeit zum Rollen kommen, wie andere Krystalle, und zwischen gekreuzten Nicols je nach ihrer Lage lebhafte Interferenzfarben zeigen oder vollkommen dunkel bleiben, letzteres wenn ihre Längsrichtung einer der Schwingungsebenen

der Nicols parallel ist. Gelingt es, einen solchen Krystall durch Verschieben des Deckglases so zu rollen, dass er auf der Spitze steht, was nur bei sehr dicken Exemplaren mit abgestumpfter Spitze möglich ist, so erkennt man, dass er beim Drehen dunkel bleibt (abgesehen von den Randpartien), somit entweder dem tetragonalen oder hexagonalen System angehören muss.

Die Flächen und Kanten sind stark gerundet, so dass hiernach eine nähere Bestimmung der Form nicht wohl möglich ist. Da aber bei den auf der Basis stehenden Krystallen am Rande vier (nicht sechs) helle Felder auftreten, kann das System nur das tetragonale sein.

Einfache modellartige Krystalle sind selten, gewöhnlich sind sie in der Richtung der Hauptachse verlängert und erscheinen als Aneinanderreihung mehr oder minder zahlreicher Individuen, wie dies auch bei andern Krystallen sehr häufig zu beobachten ist. Die Grösse der Winkel, welche entsprechend der unvollkommenen Ausbildung der Form stark schwankt, lässt sich aus den in Fig. 1 dargestellten Beispielen entnehmen, welche mittels des Zeichenprismas aufgenommen sind. Zur Herstellung derartiger Zeichnungen empfiehlt es sich, die Lösung durch Zusatz von roter Fettfarbe[1]) zu färben. Da die Krystalle diesen Farbstoff nicht aufnehmen, erscheinen sie alsdann weiss auf rotem Grunde, während ihre Umrisse bei Abwesenheit des Farbstoffs nur deutlich hervortreten bei Anwendung des Schlierenapparats oder stark schiefer Beleuchtung, weil ihr Brechungsexponent von demjenigen der Lösung nur wenig abweicht. Übrigens kann man auch das Abzeichnen bei Anwendung gekreuzter Nicols ausführen, wobei die Krystalle durch ihre glänzenden Interferenzfarben sich sehr scharf von dem dunkeln Hintergrund abheben.

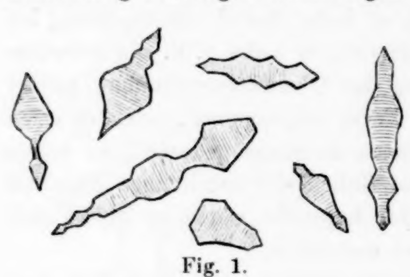


Fig. 1.

Will man möglichst einfache Krystalle beobachten, so empfiehlt es sich, die kleinsten, welche sich bilden, in das Gesichtsfeld zu bringen und unter 300-facher Vergrösserung mittels starker Kondensationslinsen bei sehr hellem Licht (Gas-Glühlicht) zu beobachten. Die in Figur 1 dargestellten Exemplare sind mit etwa 100-facher Vergrösserung gezeichnet, haben also in Wirklichkeit eine Länge von etwa 0·1—0·3 mm.

Beobachtet man nun die eben ausgeschiedenen Krystalle an einer

[1]) Zu beziehen von E. Merck in Darmstadt.

Stelle, wo sie sich in grosser Dichtigkeit ausgeschieden haben, so erkennt man plötzliche spontane Bewegungen derselben, welche vollkommen übereinstimmen mit den Bewegungen, welche man in einem Tröpfchenniederschlag wahrnimmt, deren Ursache das Zusammenfliessen einzelner Tröpfchen ist. Thatsächlich ist auch in diesem Falle die Ursache das Zusammenfliessen einzelner kleiner Körperchen zu grösseren. Nach und nach vereinigt sich die Mehrzahl derselben zu solchen grösseren Komplexen, welche aber nicht als Aggregate erscheinen, sondern im polarisierten Licht vollkommen einheitlich auslöschen und symmetrische äussere Umgrenzung haben.

Ebenso wie bei einem Tröpfchenniederschlag kann man das Zusammenfliessen befördern, indem man das Deckglas auf dem Objektträger etwas hin- und herschiebt, wodurch häufiger Gelegenheit zur Berührung gegeben wird.

Sehr kleine Kryställchen vereinigen sich in der Regel sofort zu einem einheitlichen grösseren Individuum. Bei grösseren tritt häufig zunächst Zusammenfliessen ein und erst nach und nach Drehung der beiden Individuen bis zur gleichartigen Orientierung und sodann Ausgleichung der Unregelmässigkeiten der äusseren Form.

Die Figur 2a—c zeigt den Prozess der Vereinigung zweier grösserer Individuen in drei Momenten mittels des Zeichenprismas aufgenommen. In *a* sind die beiden Krystalle (durch Verschieben des Deckgläschens) eben miteinander in Berührung gebracht worden und verschmolzen. Das ursprünglich spitze Ende des längeren Krystalls hat sich abgeplattet, so dass sich die Berührung bereits nicht mehr auf einen Punkt beschränkt, sondern in grösserer Ausdehnung stattfindet. In dieser Lage, d. h. wenn die Längsrichtungen der beiden Krystalle gekreuzt sind (annähernd Zwillingsstellung), können die Krystalle beliebig lange verharren, ohne dass eine weitere Änderung eintritt.

Durch einen geeigneten Ruck am Deckgläschen wurde nun dafür gesorgt, dass sich der kleinere Krystall, wie Fig. 2b andeutet, schräg stellte. Dabei trat nicht etwa Bruch der Verbindungsstelle ein, vielmehr wurde die Verbindung eine innigere, da sich nun der längere Krystall so deformierte, dass er den kürzeren auf grössere Ausdehnung berührte. Diese gegenseitige Lage der Krystalle war nun aber keine stabile mehr. Erst langsam, dann immer schneller und schneller und schliesslich so schnell, dass das Auge nicht mehr folgen konnte, drehte sich der kleine Krystall, oder richtiger die den spitzen Winkel einschliessende Hälfte desselben weiter, bis Parallelstellung mit dem grossen erreicht war und seine Masse sich vollständig mit der des letzteren

vereinigte. Diese zeigte nun also, wie Fig. 2c erkennen lässt, eine keulenartige Verdickung, und die zunächst noch schräg stehende übrige Hälfte des kleinen Krystalls drehte sich nach und nach so, bis ihre Längsrichtung vollkommen mit derjenigen des grossen Krystalls übereinstimmte, so dass sie mit diesem nunmehr ein einziges Individuum bildete.

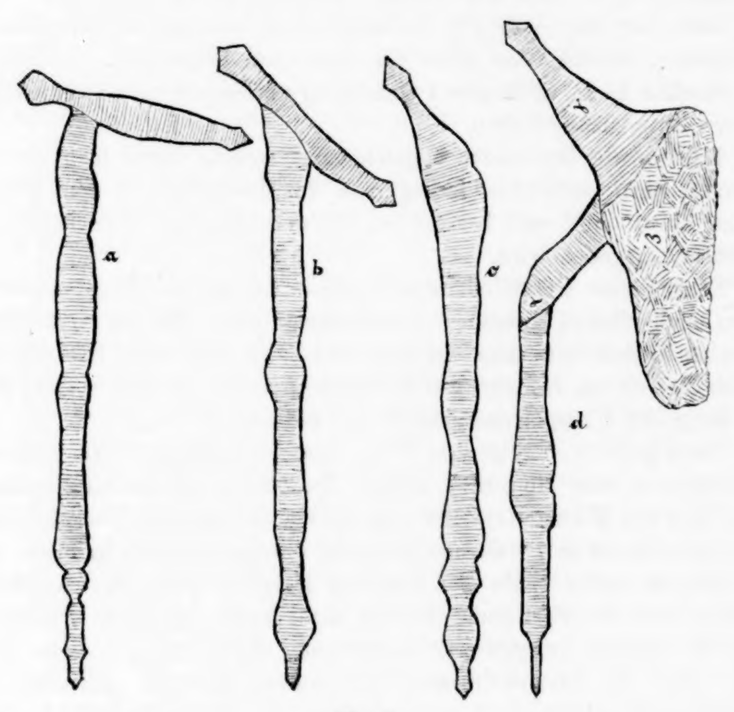


Fig. 2.

Infolge der keulenartigen Verdickung des grossen Krystalls machte sich daselbst nach und nach die Einwirkung der Schwere und der Adhäsion des Glases geltend. Der Krystall klebte daselbst an dem Objektträger fest. Dies trat deutlich hervor, als durch einen nochmaligen starken Ruck am Deckglase der Krystall verbogen wurde. Während sich dabei die Hauptmasse des Krystalls verschob, blieb die verdickte Stelle β (Fig. 2*d*) am Glase haften und erhielt infolge der starken Deformation sehr unregelmässige innere Struktur, so dass sie im polarisierten Lichte nicht mehr einheitliche Auslöschung zeigte. Auch an einer andern Stelle α wurde der Krystall geknickt, es entstand aber infolge der Weichheit kein Sprung, sondern die Bruchstücke blieben

verschweisst, und wahrscheinlich hätte sich unter günstigen Umständen das abgeknickte Stück nach und nach wieder parallel gerichtet.

In Wirklichkeit konnte dies nicht eintreten, da die die Krystalle umgebende Lösung allmählich steif gallertartige Konsistenz angenommen hatte, so dass weitere Bewegung der Krystalle nicht möglich war.

Zerrt man einen Krystall in irgend einer Richtung, wie es z. B. bei dem vorigen Versuch bei dem Teil γ des Krystalls geschehen war, so dehnt er sich in der Richtung des Zuges aus, ohne an Breite abzunehmen, und zeigt zwischen gekreuzten Nicols eine Streifung senkrecht zur Zugrichtung. Die Verlängerung macht dabei den Eindruck, als bestände der Krystall aus cylindrischen, parallel zu einander wie Scheiterholz aufgeschichteten Stäbchen, welche beim Zerren übereinander rollen und sich so auf immer grösser werdender Strecke ausbreiten können, während ihre Länge ungeändert bleibt.

Solche deformierte Krystalle sind auch die früher beschriebenen „öligen Streifen“ des Cholesterylbenzoats[1]).

Beim Biegen eines Krystalls in scharfem Winkel entsteht zunächst eine fächerartige Streifung, bis schliesslich Bruch eintritt, d. h. die Masse in zwei Teile mit verschiedener Orientierung, wie bei Fig. 2 α, zerfällt.

Schon diese Beobachtungen lassen erkennen, dass ein deformierter fliessendweicher Krystall das Bestreben hat, wieder regelmässige Form anzunehmen. Sehr auffallend tritt aber diese Eigenschaft hervor, wenn man durch wiederholtes starkes Aufdrücken des Deckglases die vorhandenen grösseren Krystalle in zahlreiche kleine Fragmente zerquetscht. Jedes solche Stückchen nimmt alsbald wieder vollkommen symmetrische Form an, um so rascher und vollkommener, je kleiner es ist. Offenbar ist dieser Prozess dasselbe, was man bei starren Krystallen als „Ausheilen“ bezeichnet. Während bei den fliessenden Krystallen hierzu die Oberflächenspannung direkt ausreicht, kann sich bei den starren Krystallen die Umbildung nur unter Vermittlung des Lösungsmittels vollziehen, ebenso wie bei manchen starren allotropen Modifikationen eine Umwandlung nur unter Vermittlung des Lösungsmittels, nicht wie gewöhnlich direkt bei Berührung im festen Zustande erfolgen kann. Diesen Beobachtungen zufolge wäre somit die Krystallform einer Substanz das Produkt der Wirkung ihrer Oberflächenspannung mit den Kräften, welche die parallele Orientierung der Moleküle bewirken. Erstere sucht den Körper zur Kugel abzurunden, letztere verhindern dies

---

[1]) O. Lehmann, Diese Zeitschr. 4, 468 (1889).

und bewirken durch Parallelstellung der Moleküle, dass die Oberflächenspannung auf verschiedenen Teilen der Oberfläche verschiedene Werte annimmt, so dass schon hierdurch die Bildung einer Kugel unmöglich wird. Die Kraftverteilung wird schliesslich etwa eine derartige, als ob eine kugelförmige elastische Hülle durch Einbringen eines die Krystallecken verbindenden Axenkreuzes zu der thatsächlichen polyëdrischen Form ausgespannt worden wäre. Wir gelangen so zu derselben Auffassung über die Wirkung der Oberflächenspannung bei Krystallen, zu welcher ich schon früher auf anderem Wege gelangt war [1]).

Unter Umständen kommt nur die orientierende Kraft der Moleküle zur Erscheinung, wie z. B. bei der Umwandlung von Protokatechusäure [2]), in anderen Fällen macht sich vorwiegend die Oberflächenspannung geltend, z. B. bei der flüssig-krystallinischen Modifikation von Azoxyanisol [3]), bei den besprochenen weichen Seifenkrystallen können aber beide Arten von Kräften, die natürlich nur als verschiedene Äusserungen derselben Molekularkraft aufzufassen sind, in ihrer Thätigkeit beobachtet und damit eine sichere Grundlage für die Theorie des Krystallwachstums überhaupt gewonnen werden.

Mit der Erkenntnis, dass Seifenkrystalle und zwar speziell diejenigen, welche bei Bildung der Myelinformen in Betracht kommen, fliessende Krystalle sind, entfallen auch die Bedenken bezüglich der Existenz solcher, welche Quincke [4]) schöpfte, aus der Übereinstimmung mancher Erscheinungen, die er bei Bildung von Myelinformen [5]) beobachtete, mit solchen, welche fliessende und flüssige Krystalle zeigen und welche schon vor ihm H. Ambronn [6]) geäussert hatte, auf Grund von Beobachtungen über Bildnng von Myelinformen bei Lecithin.

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **25**, 188 (1885) und Diese Ztschr. **5**, 427 (1890).
[2]) O. Lehmann, Wied. Ann. **25**, 175 (1885).
[3]) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401 und **41**, 525 (1890).
[4]) G. Quincke, Wied. Ann. **53**, 613 (1894).
[5]) O. Lehmann, Molekularphysik I, 521 (1888).
[6]) H. Ambronn, Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1890, S. 425.

Karlsruhe, 10. August 1895.

Ueber den Durchgang der Elektrizität durch Gase.

Von

O. Lehmann.

(Mit 51 Figuren im Text.)

Gasförmige Körper können bei Temperaturen über der „kritischen" durch kontinuierliche Zustandsänderungen aus flüssigen hervorgehen, so dass man erwarten möchte, dieselben Arten elektrischer Leitung, welche sich bei letzteren finden, metallische, elektrolytische, konvektive und disruptive, würden sich auch bei Gasen wiederfinden. Thatsächlich erfolgt jedoch bei diesen, soweit bis jetzt bekannt, wenn man von den noch nicht ganz aufgeklärten konvektiven Erscheinungen[1]) absieht, der Durchgang der Elektrizität ausschliesslich auf dem Wege der disruptiven Entladung.

Ist diese disruptive Entladung aufzufassen als eine Zustandsänderung des Gases oder als ein Vorgang im Äther, welcher nur indirekt eine Zustandsänderung des Gases nach sich zieht?

Die erstere Ansicht, welcher zufolge die Entladungserscheinungen ein besonderes Kapitel der Molekularphysik bilden, wurde zuerst von Faraday[2]) ausgesprochen, die letztere, welche die Entladungsvorgänge der Physik des Äthers zurechnet und heute wohl die verbreiteste ist, wurde von Goldstein[3]) eingeführt.

Im Jahre 1883 habe ich in einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Freiburg i. B.[4]) auf Grund zahlreicher Beobachtungen für die erstere Ansicht Partei genommen und demgemäss die Entladungserscheinungen auch in meinem Buche über Molekularphysik besprochen.

[1]) Die Litteratur über die hierhergehörigen Erscheinungen ist zum Teil zusammengestellt in O. Lehmann, Molekularphysik II, S. 220. Die neuere Litteratur über das Ausströmen der Elektrizität aus erhitzten Körpern giebt Overbeck in den Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. **17**, 313 (1895). Bezüglich des Ausströmens aus belichteten Körpern sehe man das Referat über die Arbeiten Righis, Wied. Beibl. **14**, 1167 (1890), sowie G. Jaumann, Wied. Ann. **55**, 679 (1895).

[2]) Experimentaluntersuchungen über Elektrizität I, §§ 1406, 1410, 1442, 1592, 1624 u. a. (1838) [deutsche Ausgabe von Kalischer, Berlin, I, S. 103ff.].

[3]) Eine neue Form elektrischer Abstossung. Berlin 1880. S. 189.

[4]) Wied. Ann. **22**, 305 (1884).

Zur gleichen Zeit hat sich mit noch grösserer Entschiedenheit auf Grund sehr scharfsinnig erdachter und mit grosser Sorgfalt durchgeführter Versuche H. Hertz[1]) für die andere Ansicht erklärt.

Die Beweise von Hertz schienen so unanfechtbar, dass bisher kein Versuch unternommen wurde, dieselben zu widerlegen. Nichtsdestoweniger halte ich auch heute noch an der früheren Ansicht fest, da ich der Meinung bin, dass die Versuchsergebnisse von Goldstein und Hertz einer anderen Deutung fähig sind, als sie ihnen von den genannten Autoren gegeben wurde. Dies soll im Nachfolgenden näher dargelegt werden.

I. Entladungen im magnetischen Felde.

Die ersten Beobachtungen über die Einwirkung des magnetischen Feldes auf elektrische Entladungen im Vakuum wurden von A. de la Rive (1849) und Plücker[2]) (1858) gemacht. Unter den späteren Arbeiten ragen namentlich diejenigen von Hittorf hervor. Nach einem zusammenfassenden Bericht von Stenger[3]) ist indes bis heute das magnetische Verhalten der Gasentladungen noch unaufgeklärt.

Für die vorliegende Frage ist dasselbe insofern von grossem Interesse, als ein dahin gehöriger Versuch Goldsteins[4]) anscheinend ganz direkt beweist, dass die Entladung nicht im Gase, sondern im Äther stattfindet.

In einer Geisslerschen Röhre, in welcher an einer Stelle durch Erhitzen Natriumdampf entwickelt werden konnte, welcher die positive Lichtsäule gelb färbte, wurde durch Einwirkung eines Magneten die Entladung so abgelenkt, dass sie ausserhalb des von Natriumdampf erfüllten Raumes verlaufen musste. Die Lichtsäule erschien dann wie gewöhnlich in rosarotem Lichte, und Goldstein schliesst hieraus, dass die magnetische Kraft nur den elektrischen Strom, nicht das Gas bewegt habe, somit letzteres nicht der Träger des Stromes sein könne, da bei elektrodynamischer Ablenkung von Strömen in metallischen oder elektrolytischen Leitern das ponderable Substrat der Bewegung mit voller Kraft sich mitbewegt, wie wenn der elektrische Strom unzertrennlich damit verbunden wäre. Leiten wir beispielsweise, wie Fig. 1 andeutet, durch ein zwischen den Magnetpolen A und B befindliches Barlowsches Rad

[1]) Wied. Ann. **19**, 815 (1883).

[2]) Pogg. Ann. **104**, 131 (1858).

[3]) Winkelmanns Handbuch der Physik III, (1) S. 336.

[4]) Wied. Ann. **12**, 262 (1881) und Hertz, Wied. Ann. **19**, 806 (1883).

C den Strom der Batterie D, so sucht sich die Stromfläche f zu vergrössern[1]) und das Rad dreht sich, gleichsam als wäre es am Umfange mit molekularen Zähnen versehen, so, dass bei Verschiebung des am Ende von r befindlichen, den Kontakt herstellenden Moleküls an das Ende des punktierten Radius die Stromfläche um das schmale Dreieck

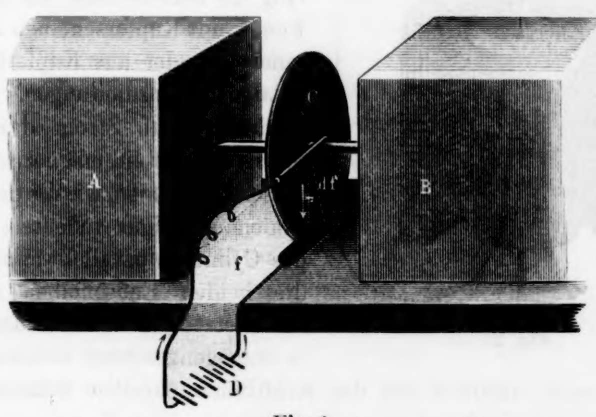


Fig. 1.

df zunehmen muss. Die Kraft der Umdrehung ist dabei so gross, als ob der Strom sich absolut nicht in der Platte verschieben könnte, obschon dieselbe eine massive Kupferplatte ist, sondern genötigt wäre, in radialen Kanälen von der Achse nach den molekularen Zähnen am Rande zu fliessen.

Durch entsprechende Abänderung der Versuchsanordnung lassen sich bekanntlich ebenso wirbelartige Strömungen in elektrolytisch leitenden Flüssigkeiten und Quecksilber erhalten, welche stets so verlaufen, wie wenn die Stromfäden, welche der elektrodynamischen Einwirkung unterliegen, fest mit dem ponderabeln Träger des Stromes verbunden wären.

Ganz anders sollen sich also nach Goldstein die Gase verhalten.

Ich habe deshalb zunächst den Einfluss des Magnetismus auf Gase untersucht und zwar, um einen möglichst einfachen Fall zu erhalten, in einer Weise ähnlich derjenigen, wie sie schon A. de la Rive benutzte, indem ich einen Apparat anwandte, in welchem entweder durch einen Elektromagneten, welcher im Innern einer der Elektroden eingeschlossen war, oder durch Drahtspiralen, welche das Entladungsgefäss umgaben, Kraftlinien parallel zur Axe der Elektroden erzeugt werden konnten[2]).

[1]) Näheres in O. Lehmann, Elektrizität und Licht, S. 152.

[2]) Siehe auch O. L., Wied. Ann. 55, 374 (1895).

Um die wirksamen elektrodynamischen Kräfte besser übersehen zu können, möge zunächst nochmals ein dem Barlowschen Rad ähnlicher Apparat in Betracht gezogen werden.

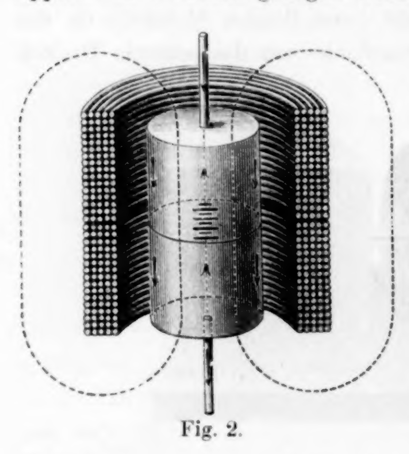


Fig. 2.

Im Innern einer aus zwei Hälften zusammengesetzten Drahtspule (Fig. 2) befinde sich ein an beiden Enden mit Kupferscheiben verschlossener Cylinder aus Kupferblech mit axialen Stromzuleitungen. Wird die Drahtrolle von Strom durchflossen, so erzeugt sie ein magnetisches Feld, dessen Kraftlinien, wie die punktierten Linien der Figur andeuten, der Axe des Cylinders parallel verlaufen, also die beiden Endscheiben senkrecht durchsetzen. Letztere müssen somit in entgegengesetzter Richtung in Rotation kommen, während die den Kraftlinien parallele Seitenwand des Cylinders keiner Kraftwirkung unterliegt[1]).

Soll die Drehung der Endscheiben wirklich zustande kommen, so ist es notwendig den Cylinder in der Mitte quer zu durchschneiden. Andernfalls wird er durch die elektrodynamische Kraft gedrillt werden, bis die geweckte Kraft der Torsionselastizität der magnetischen Kraft das Gleichgewicht hält.

Denken wir uns nun den Cylinder ersetzt durch eine verdünnte Gasmasse, durch welche mittels der beiden axialen Zuleitungen Strom hindurchgeleitet wird, so wird genau dasselbe eintreten müssen, falls entgegen Goldsteins Ansicht der Strom am Gase haftet. Es entstehen in der Nähe der axialen Elektroden Luftwirbel von entgegengesetzter Drehrichtung. In der Mitte, wo die beiden Wirbel aneinandergrenzen, ist die Luft in Ruhe.

Konzentriert sich die Entladung auf einem dünnen Lichtfaden in der Axe der Elektroden, welcher vollständig mit der Kraftlinie daselbst zusammenfällt, so kommt derselbe wohl ebenfalls an seinen Enden in Rotation, eine Änderung der Gestalt ist indes nicht zu bemerken.

Biegt sich aber der Lichtstreif in der Mitte durch, so dass er sich zu beiden Seiten der Mitte schräg durch das magnetische Feld hindurchzieht, so müssen die beiden Hälften in entgegengesetztem Sinn rotieren, der Lichtstreifen wird also zu einer Spirale gedreht oder, wenn das

[1]) Vergl. O. Lehmann, Elektrizität und Licht, S. 324.

magnetische Feld stark genug ist, geradezu zerrissen, worauf der Stromdurchgang aufhört. Durch Verwendung von Eisenelektroden, welche Funken sprühen oder durch Aufbringen von feinzerteiltem Russ auf die untere Elektrode, welcher durch die Luftströmungen in Form zahlloser Funken aufgewirbelt wird und dadurch die Richtung der Luftströmungen erkennen lässt, kann man sich leicht überzeugen, dass in dem spiralig verdrehten Lichtfaden eine heftige Luftbewegung im Sinne der oben erwähnten Luftwirbel stattfindet, dass also die Luft an allen Stellen quer durch die Spirale von der inneren Kante zur äusseren bläst, wie Fig. 3 andeutet. Die Luftbewegung setzt sich vermöge der Trägheit auch über die Entladungsbahn hinaus fort und wird durch das cylindrische Gefäss genötigt wieder die oben erwähnten Wirbel zu bilden. Im freien Raum würde die bewegte Luft vermutlich in der Richtung des zuletzt erhaltenen Antriebs geradlinig weiter strömen. Sind die Flächen, von welchen die Entladung ausgeht, hinreichend gross und liegen die Ausgangspunkte der Entladung nicht in der Mitte, sondern am Rande dieser Flächen, so veranlasst der „magnetische Wind", wie die durch die magnetische Kraft bewirkte Strömung kurz genannt werden soll, eine fortwährende Veränderung der Ausgangspunkte. Dieselben rotieren in entgegengesetztem Sinne, da durch den heissen magnetischen Wind, welcher von einem solchen Endpunkte der Entladung ausgeht, die in der Richtung des Windes nächste Stelle der Elektrode sehr stark erhitzt wird, während gleichzeitig durch die zuströmende kalte Luft auf der andern Seite Abkühlung eintritt, so dass nunmehr die Entladung an der neu erhitzten Stelle hervorbrechen muss.



Fig. 3.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Endpunkte rotieren, ist von zufälligen Umständen, insbesondere Reinheit der Elektrodenoberfläche abhängig. Sie kann ganz unregelmässig sein, auch kann nur der eine oder andere Punkt wandern, wobei dann die Spirale im einen oder andern Sinn sich zu drehen scheint, auch können beide hellen Punkte sich an Stellen der Elektroden festsetzen, die etwa infolge leichter Verdampfbarkeit für die Entladung besonders geeignet sind.

Analoges gilt für den in Fig. 4 dargestellten Fall der Entladung zwischen einer Spitze und einer Scheibe. Die oberflächliche Betrachtung der Spirale erweckt die Auffassung, die Spirale komme entweder dadurch zustande, dass die Entladung mit mässiger Geschwindigkeit von den Elektroden ausgehe und nun durch die beiden Luftwirbel im Kreise

herumgeführt werde, so dass man aus der Ganghöhe der Spirale in der Drehungsgeschwindigkeit der Wirbel die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entladung von der Spitze zur Platte berechnen könnte, oder dadurch, dass, wie Hertz[1]) annehmen zu können glaubte, die fortschreitende Entladung sich im magnetischen Medium anders fortpflanzt als im nicht-magnetischen, als ob etwa in jenem der Äther in wirbelnder Bewegung wäre. Bei solcher Auffassung wäre es aber ganz unverständlich, weshalb die von beiden Elektroden ausgehenden Spiralenhälften stets in der Mitte zusammentreffen und gewissermassen eine starre Spirale bilden, welche im einen oder andern Sinn als Ganzes rotieren kann.

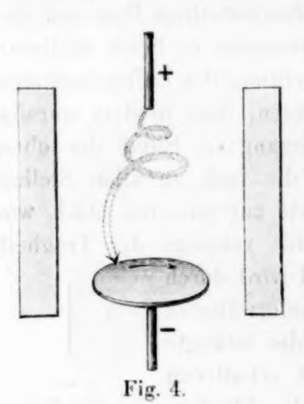


Fig. 4.

Nach dem Dargelegten muss man vielmehr annehmen, dass auch im magnetischen Felde im ersten Moment die Bahn der Entladung ganz dieselbe ist, wie im unmagnetischen, dass aber durch die elektrodynamische Ablenkung der von der Entladung durchsetzten und erhitzten (dissociierten) Luft, mit welcher die Stromfäden der elektrischen Strömung ebenso fest verbunden zu denken sind, wie mit den Kupfermolekülen des Barlowschen Rades oder den Ionen des wirbelnden Elektrolyten oder des Quecksilbers, die Bahn der Entladung in gleicher Weise und aus gleichem Grunde verschoben wird, wie durch einen ebenso gerichteten gewöhnlichen Luftstrom, durch welchen bekanntlich deshalb die Entladung zur Seite geblasen wird, weil der Luftstrom eine Verschiebung der erhitzten und dissociierten Gasmasse der Entladungsbahn bedingt, und weil die Entladung in dieser erhitzten Gasmasse weit leichter stattfindet als in der an ihre Stelle getretenen kalten Luft.

Mit dieser Auffassung steht auch die Thatsache in Einklang, dass unter Umständen eine Verbreiterung der Strombahn eintritt, da die späteren Partialentladungen stärker abgelenkt erscheinen als die ersten (Dispersion der Kathodenstrahlen), sowie dass sich die Stärke der Ablenkung mit zunehmendem Luftdruck vermindert, was sich darauf zurückführen lässt, dass nicht die ganze Gasmasse, sondern verhältnismässig wenige Moleküle den Durchgang des Stromes vermitteln.

Die Glimm- und Büschelentladung in gewöhnlicher Luft, sowie der Funke und der elektrische Wind werden, selbst durch einen sehr kräftigen

---

[1]) Wied. Ann. **19**, 807 (1883).

Magneten, nicht in merklicher Weise beeinflusst. Die Wirkung kommt erst zum Vorschein bei Verdünnung der Luft und wird um so stärker, je mehr der Gasdruck sinkt.

Wäre die ganze von der Entladung durchsetzte Luftmasse an derselben beteiligt, so wäre dieses Verhalten nicht verständlich. Sind aber nur einzelne Moleküle oder Atome die Träger des Stromes, so ist klar, dass die Ablenkung eine um so grössere sein muss, je geringer der Reibungswiderstand, d. h. je grösser die mittlere Weglänge der Moleküle oder je kleiner der Druck des Gases ist. Durch die Abstossung der in einem bestimmten Momente beteiligten Moleküle von der Strombahn wird deren hohe Temperatur auf die angrenzende Luftstrecke, in welche sie hineingetrieben werden, übertragen, so dass nun der Strom seinen Weg durch diese nimmt, um alsbald wieder auf eine neue überzugehen. Ebenso wie die Temperatur geht auch die Bewegung der abgestossenen Moleküle auf die Luft über und bringt dadurch die Erscheinung des senkrecht zur Entladungsbahn wehenden magnetischen Windes hervor.

Diesen Betrachtungen zufolge wäre also Goldstein im Irrtum, indem er annimmt, durch magnetische Kräfte werde nur die Entladung selbst, d. h. der unsichtbare, imponderable Träger derselben, der Äther, beeinflusst, nicht die Materie des Gases; vielmehr würde, ganz wie in anderen Fällen, gerade dieses ponderable Substrat beeinflusst, und eine Wirkung auf den Äther lässt sich nicht erkennen.

Wie erklärt sich nun aber das anfangs beschriebene Versuchsergebnis Goldsteins, die scheinbare Unbeweglichkeit des stromdurchflossenen Natriumdampfs im magnetischen Felde?

Vielleicht beruht diese auffallende Erscheinung auf der Art und Weise der Verteilung des Stromes in gemischten Gasen.

II. Entladungen in gemischten Gasen.

E. Wiedemann[1]) führte den Nachweis, dass wenn Stickstoff mit Natriumdampf gemischt wird, die Spektrallinien des ersteren Gases verschwinden, so dass anzunehmen ist, der Strom werde ausschliesslich durch die Natriumdampfmoleküle geleitet. Gleiches fand sich bei Mischungen von Wasserstoff mit Quecksilberdampf.

Was geschieht aber, wenn nur sehr wenig Metalldampf dem nichtmetallischen Gase beigemischt, die Stärke des Stromes dagegen so gross ist, dass die wenigen metallischen Moleküle zu seiner Übertragung nicht zureichen?

---

[1]) Wied. Ann. **5**, 517 (1878).

Die Antwort hierauf geben Beobachtungen, welche ich bei Entladungen in stark verdünnter Luft bei Anwendung von sehr nahestehenden Messingplatten als Elektroden machte. Die positiven Schichten zeigten auf der von der Anode abgewandten Seite einen scharf gegen das rote Licht der Schichten abgegrenzten grünen Saum, der nur durch die Anwesenheit von Kupferdampf bedingt sein konnte. Kann man nun annehmen, dass gemäss den an anderer Stelle gemachten Darlegungen [1]) die Entladungsstromstärke im Innern einer Schicht veränderliche Werte hat, nämlich gegen die angrenzende dunkle Schicht geringer wird und in dieser selbst, wo lediglich konvektive Übertragung der Elektrizität stattfindet, gleich Null wird, so würde aus der Beobachtung folgen, dass, solange die Stromstärke unter einem gewissen Werte bleibt, der Metalldampf allein den Strom leitet, sobald aber jene Grenze überschritten wird, umgekehrt der Stickstoff allein den Stromdurchgang vermittelt. Wird nun, wie beim Goldsteinschen Versuche, die Entladung magnetisch abgelenkt und dadurch auf einen kleineren Querschnitt reduziert, so wird die Stromdichte erhöht und kann leicht jene Grenze überschreiten, bei welcher nicht mehr der Natriumdampf, sondern der Stickstoff allein leitet, so dass nur das rote Licht des letzteren zu sehen ist.

Zu einer näheren Prüfung dieser Vermutung hatte ich noch keine Gelegenheit. Dass indes bei variabeln Gasgemischen sich die Farbe beim Übergang von einem Mischungsverhältnis zu einem andern plötzlich ändern kann, dafür geben die mannigfaltigen bunten Lichterscheinungen, welche ich bei Herstellung intensiver Gasentladung oder des Lichtbogens im Vakuum unter Anwendung verschiedenartiger Elektroden erhielt, zahlreiche Beispiele.

Sehr auffällig ist beispielsweise die plötzliche Umänderung der gewöhnlich gelblichen Aureole in eine grasgrüne bei Anwendung befetteter Kupferelektroden, auf welche Jodkörnchen aufgebracht waren, oder der Übergang dieser in eine dunkelblaue bei Anwendung von reinem Jod [2]).

Die positive Lichtsäule zeigte bei meinen Versuchen [3]) im allgemeinen zwei durch ihre Färbung und meist auch durch ihre Form deutlich voneinander verschiedene Teile, welche ich früher als positiven und negativen Büschel unterschied. Der negative hat im allgemeinen eine mehr ziegelrote, der positive eine mehr karminrote Färbung. Die Stelle, wo beide aneinandergrenzen, ist zuweilen auffallend scharf.

---

[1]) O. L., Wied. Ann. **55**, 385 (1895).
[2]) O. L., Wied. Ann. **55**, 365 (1895).
[3]) Siehe auch am angegebenen Orte.

Der negative Büschel ist nur kurz und hatte beispielsweise in einem elektrischen Ei von 1 m Länge und 25 cm Durchmesser eine Länge von etwa 8 cm, während der positive den ganzen übrigen Raum zwischen den Elektroden von etwa 60 cm Länge erfüllte.

Ändert man den Abstand der Elektroden, so behält der negative Büschel seine Länge unverändert bei, nur der positive verkürzt sich.

Verschiedene Formen der beiden Büschel bei Elektrodenabständen von 10—20 cm zeigen die Figuren 5—12 (bei 12 fehlt der negative).

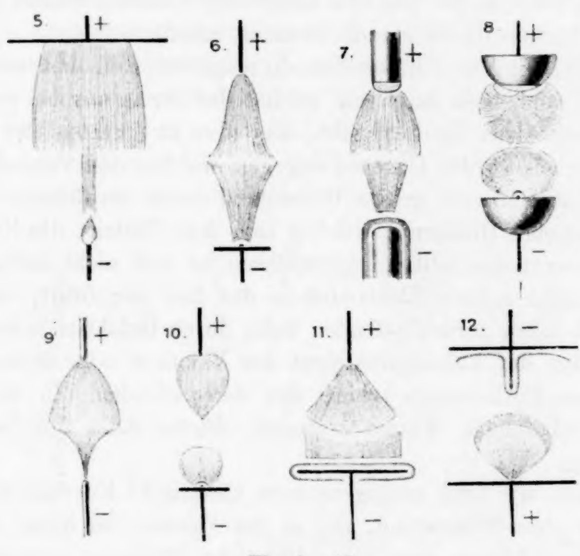


Fig. 5—12.

Bei der Lichtbogenentladung im Vakuum häuft sich an der Kathode, falls diese aus Eisen, Messing oder Kupfer besteht, eine grosse Menge Metalldampf an, welche die Bildung eines dem Spektrum dieses Dampfes entsprechend gefärbten Büschels veranlasst. Derselbe hat gewöhnlich halbkugelige oder nierenförmige Form, wie aus den weiter unten folgenden, diese Entladungsform darstellenden Figuren zu erkennen ist. Er ist gegen die positive Lichtsäule im allgemeinen scharf abgegrenzt.

Lässt man durch einen ausgedehnten horizontalen Lichtbogen im Vakuum von einem darunter befindlichen zweiten Lichtbogen oder elektrisch erhitzten Tiegel Metalldämpfe aufsteigen, so färbt er sich infolge der raschen Ausbreitung der Metalldämpfe sofort in seiner ganzen Ausdehnung und zieht sich infolge der besseren Leitungsfähigkeit dieser Dämpfe auf beträchtlich kleineren Querschnitt zusammen.

III. Funkenentladungen im Vakuum.

Ist nach Faradays Vorstellungsweise die Entladung ein Vorgang im Gase, so kann sie im absoluten Vakuum nicht stattfinden.

Von Edlund[1]) wurde dagegen geltend gemacht, dass die Nordlichterscheinungen, welche mit den Sonnenflecken in naher Beziehung stehen, darauf hinweisen, dass auch der leere Raum zwischen Sonne und Erde die Elektrizität zu leiten vermag und dass, wenn wir uns einen elektrischen Strom als Strömung des Äthers denken, dieser gerade im absoluten Vakuum, wo sich ihm keine Gasmoleküle hindernd entgegenstellen, am leichtesten zu stande kommen müsste.

Gassiot, welcher sich bemühte ein möglichst vollkommenes Vakuum herzustellen, fand, dass durch ein solches der Strom nur bei sehr hohen Spannungsdifferenzen hindurchgeht, was also zu gunsten der ersteren Ansicht sprechen würde. Hittorf dagegen, welcher den Versuch wiederholte, fand, dass dieser grosse Widerstand stark verdünnter Gase auf ein eigentümliches Hindernis, welches sich dem Eintritt des Stromes in die Kathode entgegenstellt, zurückzuführen ist und nicht auftritt, wenn der Strom nicht mittels Elektroden in das Gas eingeführt, sondern in einer in sich selbst zurücklaufenden Bahn durch Induktion erzeugt wird.

Die Frage der Leitungsfähigkeit des Vakuums oder seines Widerstandes gegen Entladungen schien also unentschieden. In Anbetracht, dass alle Entladungen Wärme erzeugen, dürfte indes die Sache sehr einfach liegen.

Verbinden wir zwei entgegengesetzt elektrische Konduktoren durch einen Leiter ohne Widerstand, wie es das Vakuum im Sinne Edlunds sein müsste, so könnte zwar eine elektrische Strömung eintreten, aber keine Entladung d. h. Umsetzung der elektrischen Energie in Wärme, da die Elektrizitäten immerfort zwischen den Konduktoren hin- und heroscillieren müssten, bis die Energie durch Erzeugung elektrischer Wellen, welche in den Raum hinauseilen, völlig erschöpft wäre.

Soll Wärme entstehen, so muss sich der elektrischen Strömung ein Widerstand entgegenstellen, die Anwesenheit von Gasmolekülen ist somit für den Entladungsprozess unbedingt notwendig.

In einer neueren Arbeit[2]) habe ich versucht nachzuweisen, dass das Hindernis, welches an der Kathode auftritt, positiv elektrisierte (ionenhaltige) Luft ist, welche ihre Elektrizität nicht an die Kathode abzugeben vermag und, eine Hülle um dieselbe bildend, den Verlauf der

[1]) Wied. Ann. **15**, 514 (1882).

[2]) O. Lehmann, Wied. Ann. (1895) im Druck; vergl. auch Schuster, Proc. Roy. Soc. **47**, 541 (1890).

Kraftlinien beträchtlich abändert und die Feldintensität in der Nähe der Kathode nahezu auf 0 reduziert. Ist die Ansicht zutreffend, so muss innerhalb dieser elektrischen Luftschicht, welche fast sämtliche von der Kathode ausgehenden Kraftlinien in sich aufnimmt, ein sehr starker Potentialabfall vorhanden sein. Derselbe kommt thatsächlich durch die hohe Wärmeentwicklung daselbst zum Ausdruck und wurde auch von Warburg[1]) direkt nachgewiesen.

Läuft die Entladung wie bei dem Hittorfschen Versuche in sich zurück, so können sich die positiv elektrischen Ionen mit den im Gase auftretenden negativ elektrischen vereinigen. Beim Eintritt des Stromes in eine feste oder flüssige Elektrode scheint sich aber dem Austritt der negativen Ionen aus der kohärenten Masse ein Widerstand entgegenzustellen, welcher sich erst vermindert, wenn die Elektrode bis zum Weissglühen erhitzt wird. Nahezu vollständig verschwindet der Widerstand, wenn die Kathode oberflächlich verdampft.

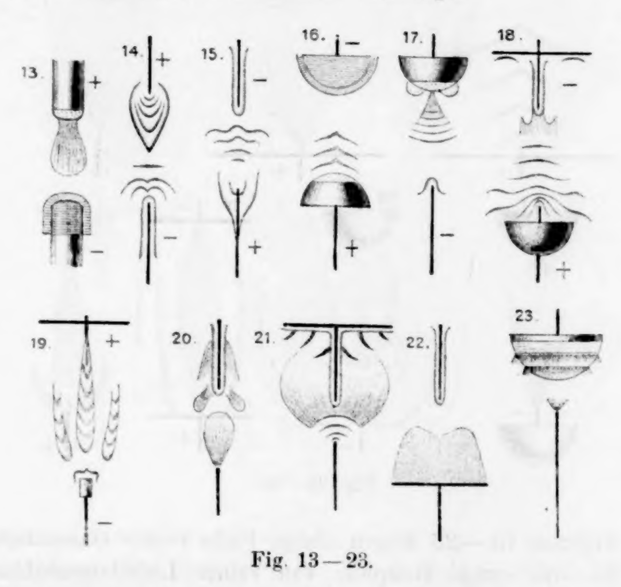


Fig. 13—23.

Die Verdampfungstemperatur d. h. die Temperatur, bei welcher die Dampftension der Elektrodenmasse grösser wird als der Druck des Gases im Entladungsgefäss, wird zuerst an einem Punkte der Kathodenoberfläche erreicht. Dort wird also die zur Aufrechterhaltung des Stromes nötige Spannung plötzlich bedeutend geringer, und die Stromstärke

[1]) Wied. Ann. **45**, 26 (1892).

wächst an. Je mehr aber diese anwächst, um so mehr bildet sich Metalldampf, um so mehr sinkt die Spannung, und bald konzentriert sich die ganze Strömung auf diesen einen Punkt. Die sonst die Kathode einhüllende Schicht von Glimmlicht, sowie der dunkle Raum verschwinden und die Lichtmasse steht nur an dem einen in hellem weissen Lichte strahlenden Punkt auf der Kathode auf, wo die Bildung des Metalldampfs zuerst eingetreten ist.

Ist die Oberfläche der Anode klein, so wächst auch dort bald die Stromdichte so hoch an, dass sich das Glimmlicht auf einen Punkt konzentriert, wo sich infolge der starken Temperaturerhöhung Metalldampf bildet. Man hat dann die gewöhnliche Lichtbogenentladung.

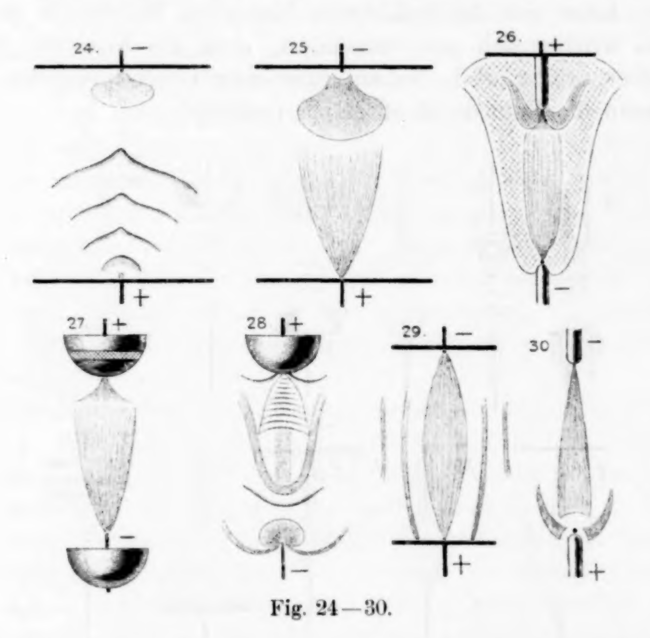


Fig. 24—30.

Die Figuren 13—23 zeigen einige Fälle reiner Gasentladung, die Figuren 24—30 einige Beispiele von reiner Lichtbogenbildung. Bei grosser Anodenfläche kann dort die Entladung auch Gasentladung bleiben, somit, wie die Figuren 31—34 zeigen, die Entladung einerseits Gasentladung, andererseits Metallentladung sein, umgekehrt kann auch bei sehr kleiner Anodenoberfläche, bei Anwendung leicht verdampfbaren Materials u. s. w. der Übergang in Bogenentladung zuerst dort eintreten, so dass Übergangsformen entstehen, wie sie in den Figuren 35—38 dargestellt sind.

Hört die Elektrizitätszufuhr nach eingetretener Metalldampfbildung sofort wieder auf, wie dies z. B. bei Anschaltung eines Kondensators an die Elektroden der Fall ist, wenn der Widerstand des Schliessungskreises so gross ist, dass der direkte Strom zur Lichtbogenentladung nicht zureicht, so entstehen momentan aufblitzende und wieder verschwindende Lichtbogen — Funken. In dem Kondensator häuft sich die Elektrizität an, und wenn nun die Stromstärke soweit anwächst, dass Lichtbogenentladung eintreten könnte, aber ohne Kondensator nicht eintritt, weil die Stromenergie nur zur anfänglichen, nicht aber zu der sich rasch steigernden Metalldampfbildung zureicht, so tritt Entladung des Kondensators durch die Luftstrecke ein, welcher, weil kein weiterer

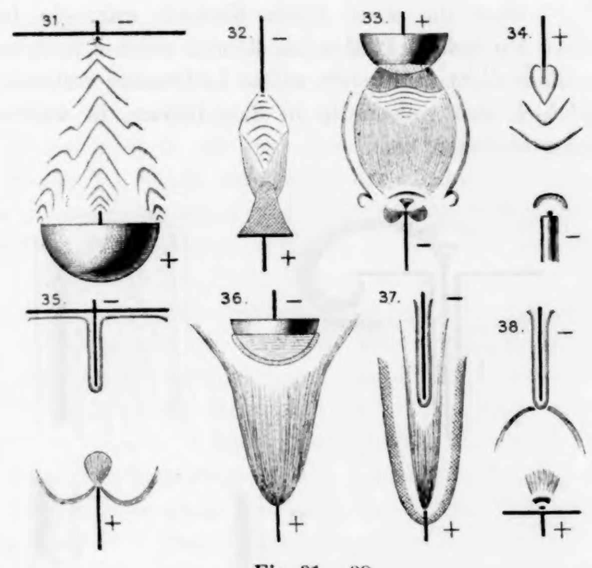


Fig. 31—38.

Widerstand in seinen Stromkreis eingeschaltet ist, wenigstens für einen Moment, je nach der Kapazität des Kondensators mehr oder weniger lang, die erforderliche Stromstärke zu liefern vermag.

Je mehr man die Stromstärke erhöht, um so rascher folgen sich die Kondensatorentladungen, bis schliesslich die Gasentladung vollständig zurücktritt und die Funken, einen lauten hohen Ton erzeugend, so rasch aufeinander folgen, dass sie das Auge nicht mehr einzeln zu unterscheiden vermag. Schliesslich fliessen sie zu einem kontinuierlichen Lichtbogen von wenig verändertem Aussehen zusammen.

Von besonderem Interesse erscheint es, dass bei den Funken der dunkle Kathodenraum vollständig fehlt, ja dass sie sich bei geringem Abstand der Elektroden vollständig in dem Raume abspielen können, der sonst von dem dunkeln Kathodenraum eingenommen wird. Die Figuren 39—42 zeigen einige Beispiele.

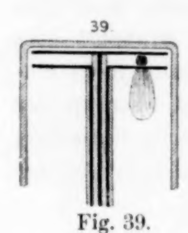


Fig. 39.

Bei zwei etwa 2 mm voneinander entfernten Platten von 3 cm Durchmesser (Fig. 39), welche mit einem eng anschliessenden Becherglas bedeckt waren und sich in einer grösseren Flasche befanden, welche soweit evakuiert war, dass bei Abwesenheit des Becherglases um die obere als Kathode dienende Platte ein 15—20 mm dicker dunkler Raum sich gebildet hätte, entstand, wenn die obere Platte Kathode war, ein hellweisser Funke zwischen den beiden Platten am Rande, welcher nach unten sich in eine dem Glase dicht anliegende weisse Lichtmasse verbreiterte. Der Funke befand sich also vollständig in dem Raume, in welchem keine Glimmentladung eintreten kann.

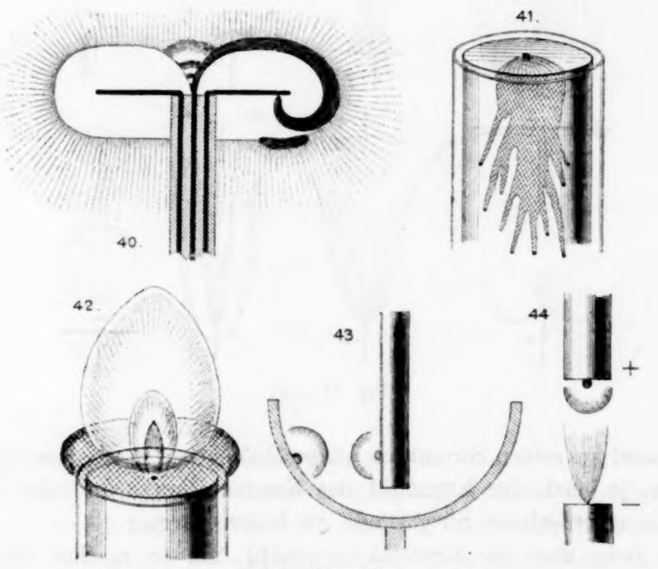


Fig. 40—44.

Bei der in Fig. 40 dargestellten Anordnung, bei welcher die obere Platte weggelassen war und die untere als Kathode diente, zog sich der Funke von dem positiven Drahtende oben an der Grenze des dunkeln Kathodenraumes der mit ihm alternierenden Glimmentladung nach einem

Punkte der Unterseite der Kathode innerhalb des dunkeln Raumes. Der von diesem Punkte ausgehende Kupferdampf färbte die Glimmlichthülle ausserhalb des dunkeln Raumes, wie durch dunklere Schattierung angedeutet ist, grün.

Bei dem in Fig. 41 dargestellten Fall, wobei die als Kathode dienende 3 cm weite Messingröhre aussen und innen von einer Glasröhre bedeckt war, zog sich der von der punktförmigen Anode (einem bis auf das Ende mit Glas umhüllten Drahte) inmitten des freien Randes der Kathode ausgehende Funke in Form einer nach unten zugespitzten, vielfach verästelten und in hell strahlende Punkte endigenden, rötlichleuchtenden Lichtmasse in den nur 1 mm dicken Zwischenraum zwischen dem Messingrohr und dem äusseren Glasrohr hinein.

War umgekehrt der Draht Kathode, so hatte die Funkenentladung das Aussehen der Fig. 42. Über der Kathode erschienen mehrere nach oben zugespitzte Schichten, die innerste hellblau, die folgende rosarot, die nächste am innern Rande hell gelbgrün, am äussern dunkelgrün, darüber manchmal noch in grösserer Höhe eine zweite dunkelgrüne Schicht und am Rande der Anode ein sich an diese Schichten eng anschmiegender karmoisinroter Wulst. Der Luftdruck entsprach dabei einer Dicke des dunkeln Kathodenraumes von etwa 20 mm. Die Kapazität des Kondensators betrug in allen Fällen etwa 2 Mikrofarad. Zur Erzeugung des Stromes diente eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie, der eingeschaltete Widerstand war eine mit Wasser gefüllte U-Röhre.

Obschon nun bei der Lichtbogen- und Funkenbildung der Kathodenwiderstand nahezu ganz aufgehoben ist, ist er doch nicht vollständig beseitigt. Es zeigen sich immer noch polare Verschiedenheiten.

Erzeugte ich beispielsweise den Lichtbogen bei 3—4 mm Druck zwischen einem Messingrohr von 5 mm Durchmesser als Anode und einer sehr nahestehenden Messingschale von 8 cm Durchmesser als Kathode (Fig. 43), so erschien derselbe in Form zweier äusserlich gleicher durch einen dunkeln Raum getrennter halbkugelförmigen Büschel, von denen der auf der Kathode aufsitzende von einem hell weiss strahlenden Punkt ausging und schön grün gefärbt war, während der ziegelrote positive Büschel von einem in hell rosafarbenem Lichte erglänzenden Punkte ausging.

Bei Anwendung 20 mm dicker cylindrischer Elektroden aus Magnesium zeigte sich an der Anode ein kleiner grasgrüner Büschel von einem hellgrün strahlenden Punkt ausgehend. Der Büschel an der Kathode war lang und leuchtete schwach rötlich (Fig. 44). Während also bei allen andern versuchten Metallen der negative Büschel von einem sehr

hellen Punkt ausging und der positive die grösste Länge hatte, war dies bei Magnesium gerade umgekehrt.

IV. Die Kathodenstrahlen.

Der dargelegte Einfluss des Kondensators auf die Batterieentladung erscheint schwer verständlich, wenn man diese der Hertzschen Beweisführung zufolge als stetig annimmt. Giebt man zu, dass diese Beweisführung nicht bindend ist, aus den oben und an anderer Stelle[1]) erörterten Gründen, so kann man sich die Wirkung in der Weise deuten, dass mit dem Eintritt der Entladung, welcher momentan stattfindet und die Spannung auf der Elektrodenoberfläche fast auf Null reduziert, ein so hoher Spannungsabfall in der Elektrode entsteht, dass die Gesamtspannung nicht mehr zureicht, die Entladung zu unterhalten, so dass diese wieder zum Stillstand kommt, bis von neuem das Entladungspotentialgefälle an der Oberfläche der Elektrode erreicht wird. Es werden also äusserst rasch aufeinanderfolgende Partialentladungen stattfinden, bei welchen jeweils nur die unmittelbar an den Enden der Elektroden angehäuften Elektrizitätsmengen zur Entladung kommen, so dass es ganz gleichgültig ist, ob mit den Elektroden ein Kondensator verbunden ist oder nicht. Je mehr die Spannung, somit die Stromstärke, gesteigert wird, um so weiter erstrecken sich die Spannungsstörungen auf den Elektroden, so dass sie sich schliesslich, sobald genügend Metalldampf gebildet wird, auch auf den Kondensator erstrecken und diesen zur Entladung bringen können. Die Entladungen wären also stets intermittierend.

Hiermit stimmt überein, dass häufig Fälle zu beobachten sind, in welchen die Stromlinien der Entladung sich durchkreuzen, was bei stetigen Strömen unmöglich ist. Es sind dies diejenigen Fälle, in welchen die Entladung am negativen Pol in Form der sogenannten Kathodenstrahlen erscheint.

Benutzt man beispielsweise die beiden Platten Fig. 45 in der Weise, dass man die obere als Kathode dienende mit einem Glimmerblatt bedeckt (Fig. 45), so dass dieses infolge der sich ansetzenden positiven Ionen aussen negativ, innen positiv elektrisch wird, so erfolgt bald Durchbrechung desselben an einer Stelle, und man sieht dort ein dünnes Bündel blauer Strahlen austreten, welche geradlinig gegen die Glaswand des Gefässes fortschreiten und dort, grünes Phosphoreszenzlicht hervorrufend, mit dem von der Anode kommenden positiven Licht, welches aber meist nicht sichtbar ist, zusammentreffen. In einer Crookes-

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. (1895) im Druck.

schen Röhre von der in Fig. 46 dargestellten Form sieht man von der in der Mitte befindlichen von dunklen Räumen umgebenen Kathode bläuliche Strahlen sowohl nach links zur Anode, wie nach rechts von der Anode weg geradlinig fortschreiten. Dass aber auch letztere eine zur Anode sich fortsetzende Strömung darstellen, ist deutlich zu erkennen an dem von der grün phosphoreszierenden Glaswand ausgehenden, an einer Stelle zwischen Kathode und Glaswand sich durchdrängenden und gegen die Anode sich hinziehenden positiven Lichtmasse. Sie fördert positive Elektrizität zur Glaswand, wo sich aber diese unmöglich kontinuierlich anhäufen kann.

Derselbe Versuch kann mit gleichem Erfolge bei dem bekannten mit Kreuz versehenen Crookesschen Apparate angestellt werden, wenn man das Kreuz als Kathode verwendet. Zwischen demselben und der Glaswand drängt sich dann eine von der Anode kommende geschichtete Lichtsäule hindurch, welche sich nach der freien Glasoberfläche hinzieht, auf welcher durch die Kathodenstrahlen grünes Phosphoreszenzlicht erregt wird.

In allen Fällen findet eine Durchdringung des positiven und negativen Lichtes, somit der Stromlinien statt.

Dass auch in gewöhnlichen Geisslerschen Röhren das positive Licht sich an die Oberfläche des blauen Glimmlichts hinzieht, kann man am besten bei Ablenkung der Entladung durch Einwirkung eines Magneten erkennen.

Verlaufen die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur Ebene des Papiers, so breitet sich, wie schon Plücker beobachtete, das negative Licht zu einer Fläche aus, welche diejenigen Kraftlinien enthält, welche durch die Kathode hindurchgehen; das positive Licht wird an die Wand des Rohres gedrückt und zieht sich von hier in flatternden, wie zerrissen aussehenden Streifen gegen die blaue Lichtscheibe hin aus, dieselbe auf beiden Seiten bedeckend (Fig. 47).

In stärker evakuierten Gefässen erkennt man, dass die negativen blauen Strahlen (Kathodenstrahlen) ebenso abgelenkt werden, wie das positive Licht, mit welchem sie sich an der grün phosphoreszierenden Stelle der Glaswand vereinigen. Wird die magnetische Kraft verstärkt, so verschwinden die meisten Strahlen, welche nicht in die Richtung der magnetischen Kraftlinien fallen, während die übrigen mit grösserer Intensität auftreten. Die wenig abweichenden haben ebenso wie das positive Licht eine Tendenz sich spiralig um die Kraftlinien herumzuwickeln. Man beobachtet deshalb bei einer Hittorfschen Röhre mit winkelförmig gebogener, bis auf die Spitze mit Glas umhüllter, von der

Anode abgewandter Kathode, wie Fig. 48 zeigt, die Bildung zweier S-förmiger grüner Flecke an den Stellen, wo die durch die Kathodenspitze gehenden Kraftlinien die Glaswand schneiden. Bei noch weiterer Verstärkung des Magnetismus ziehen sich diese Flecke auf Punkte zusammen.

Die geradlinige Ausbreitung der Kathodenstrahlen ist wohl dadurch bedingt, dass das Potentialgefälle im dunkeln Kathodenraum nicht durch die Lage der Anode bestimmt ist, deren Ladung gegenüber derjenigen der elektrisierten Luft daselbst nicht in Betracht kommt[1]), sondern fast ausschliesslich durch letztere, und dass, wenn die Entladung diesen Raum durchsetzt hat, die Grenze des Entladungsraumes fast die ganze Ladung der Kathode aufgenommen hat, so dass die neuen Kraftlinien wieder dieselbe Richtung (normal zur Kathodenoberfläche) erhalten.

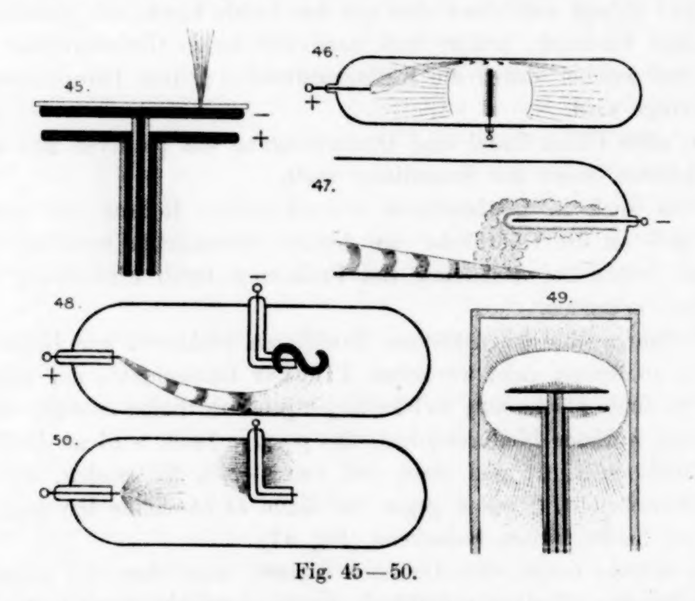


Fig. 45—50.

Verwendet man Wechselstrom statt Gleichstrom, so treten unter Umständen nur die Kathodenstrahlen auf, indem bei Umkehr der Stromrichtung die an der Kathode angehäufte positive Luft den Eintritt leuchtender Entladung daselbst verhindert. Die Beseitigung der auf der Glaswand aufgehäuften negativen Elektrizität erfolgt auf dunklem Wege, vermutlich durch Konvektion.

---

[1]) Siehe **Warburg**, Wied. Ann. **45**, 26 (1892).

Dies zeigte sich z. B. bei zwei plattenförmigen Elektroden, wie sie oben bereits beschrieben wurden. Sie bedeckten sich mit dem rötlichen negativen Lichtsaum und in dem durch den dunkeln Raum gegebenen Abstand mit blauem, negativem Glimmlicht (Fig. 49), das positive Licht fehlte ganz[1]).

Wurde durch das oben benutzte Hittorfsche Rohr Hochfrequenzstrom geleitet, wie er durch oscillatorische Flaschenentladung erhalten wird, so trat an der Spitze der Kathode überhaupt kein Licht auf, sondern nur an der die Kathode umhüllenden Glaskapillare (Fig. 50), wenigstens solange die Stromstärke unter einer gewissen Grenze blieb. Wurde sie grösser, so traten auch an der Spitze Kathodenstrahlen auf.

Aus diesem Versuch lässt sich schliessen, dass durch die dicke Glaswand der Kapillare hindurch die Kraftlinien in grösserer Dichte in das Gas eindringen, als unmittelbar von dem spitzen Ende der Kathode. Man ersieht auch, dass die jedenfalls sehr geringe, durch Influenz auf der Glaskapillare angesammelte Elektrizitätsmenge ausreichend ist, bei genügend hoher Frequenz wahrnehmbares Leuchten hervorzubringen, dass es dazu keiner weiter fortgesetzten Strömung in der Elektrode und deren Zuleitungen bedarf. Die Spannung, bei welcher solche Hochfrequenzströme in hoch evakuierten Gefässen Entladung hervorbringen, ist eine anscheinend äusserst geringe, mit dem Elektrometer gemessen vielleicht hundertmal kleiner als diejenige, welche bei Anwendung der Elektrisiermaschine, des Induktionsapparates oder einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie erforderlich wäre. Diese Thatsache[2]) dürfte darin ihre Erklärung finden, dass der durch Kondensator-Entladungen entstehende Wechselstrom keine sinusförmige Stromwelle besitzt, wie der Strom einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine, sondern aus einzelnen Stromstössen sich zusammensetzt, während den grössten Teil der Periode hindurch die Spannung gleich null ist. Die maximale Spannung kann deshalb sehr wohl derjenigen der Elektrisiermaschine gleich sein, während die mittlere nur wenige Volt beträgt.

Durch diesen grossen Unterschied zwischen der für den Eintritt der Entladungen massgebenden maximalen Spannung von der mittels des Elektrometers zu messenden mittleren Spannung erklärt sich wohl auch, dass Hochfrequenzströme scheinbar besser als anders erzeugte Spannungen im stande sind, Entladungen hervorzurufen[3]), sowie dass

---

[1]) Vergl. auch O. Lehmann, Elektrizität und Licht, S. 288, Anmerk. 3.
[2]) Vgl. auch E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **50,** 33 u. 223 (1893).
[3]) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **50,** 252 (1893).

Lumineszenzlampen, mit solchen Strömen gespeist, scheinbar einen überaus grossen Wirkungsgrad haben[1]).

V. Die Selbstinduktion elektrischer Funken.

Giebt man zu, dass elektrische Entladungen stets intermittierend sind, so ist damit, wie ich es schon früher hervorgehoben habe, zugleich ausgedrückt, dass die elektrische Strömung im Funken sich rascher vollzieht als in dem Metall der Elektroden[2]).

Da sich nun aber dem Zustandekommen einer elektrischen Strömung die Gegenkraft der Selbstinduktion entgegenstellt, welche von der Erzeugung des magnetischen Feldes durch den elektrischen Strom herrührt, so ist diese Verschiedenheit der Strömungsgeschwindigkeit nicht wohl verständlich, da die Selbstinduktion eines Funkens dieselbe sein muss wie die eines gleichlangen Drahtstückes, insofern in beiden Fällen das gleiche magnetische Feld erzeugt wird.

Die Schwierigkeit verschwindet, wenn man berücksichtigt, dass der Funke nicht die unmittelbare Fortsetzung der Strömung im Metall ist.

Werden z. B. zwei Elektroden an eine Hochspannungsbatterie angeschlossen, wie Fig. 51[3]) andeutet, so findet wohl in dem metallischen Schliessungskreise Leitungsstrom statt, zwischen den beiden Elektroden setzt sich aber der Strom zunächst als Verschiebungsstrom fort. Dieser Verschiebungsstrom ist bezüglich der Erzeugung des magnetischen Feldes dem Leitungsstrom gleichwertig, hat somit die gleiche Selbstinduktion wie der Strom, welcher eintreten würde, wenn die Elektroden nicht getrennt, sondern leitend verbunden wären.

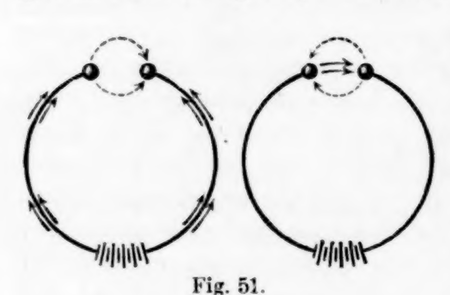


Fig. 51.

Tritt nun Entladung ein, so wird, wie Fig. 51 andeutet, diese dielektrische Verschiebung, somit auch das von ihr erzeugte magnetische Feld wieder rückgängig und gleichzeitig tritt der elektrische Funke auf, welcher das Feld von neuem erzeugt. Man ersieht hieraus, dass die magnetischen Wirkungen des Funkens und der ihm zugehörigen dielektrischen Verschiebung sich gerade aufheben, so dass man also sagen kann, der Funke verläuft ohne Selbstinduktion.

---

[1]) H. Ebert, Wied. Ann. **53**, 160 (1894).

[2]) Wied. Ann. **22**, 344 (1884).

[3]) Die Pfeile rechts sind verkehrt.

Dass dies der Fall ist, schloss auch Tesla[1]) aus einem andern Versuche. Durch eine Glühlampe mit geradem Kohlenfaden wurde Hochfrequenzstrom hindurchgeleitet. Zunächst kam wie gewöhnlich der Kohlenfaden zum Glühen, wurde aber die Wechselzahl erhöht, so erlosch derselbe und der Strom ging durch das umgebende Gas, dasselbe wie in einer Crookesschen Röhre zum bläulichen Leuchten erregend.

Der Versuch wurde in anderer Weise wiederholt, so dass das Gas innen und der Leiter (metallischer Überzug auf einer Vakuumröhre) aussen war. Während also der Strom infolge der Selbstinduktion nicht durch die leitende Hülle hindurchzudringen vermochte, war dies wohl im Gase der Fall, und Tesla meint, dass es sogar vielleicht gelingen könnte, ein Gas im Innern eines an die Pole einer Hochfrequenzleitung angeschlossenen Kupferrohres zum Leuchten zu bringen.

Ich habe den Versuch in etwas anderer Weise ausgeführt. Eine gewöhnliche Glühlampe wurde unter Zwischenschaltung von Funkenmikrometern an beiden Klemmen mit den Konduktoren der an anderem Orte beschriebenen [2]) Hochdruckinfluenzmaschine verbunden, welche mit zwei Batterien von Leydener Flaschen von je etwa 0·005 Mikrofarad Kapazität in Verbindung standen.

Solange die Funkenmikrometer geschlossen waren, also der volle Strom der Influenzmaschine durch den Kohlenfaden ging, blieb derselbe dunkel. Wurden nun aber Funkenstrecken zu beiden Seiten eingeschaltet, so dass Ansammlung der Elektrizität in den Flaschen und oscillatorische Entladung eintrat, so kam derselbe zum hellen Glühen, da nun die Stromarbeit nicht mehr wie zuvor hauptsächlich zwischen den Saugerkämmen und Glasscheiben, sondern im Kohlenfaden geleistet wurde. Wurden die Funkenstrecken noch mehr vergrössert, so wurde der Kohlenfaden wieder dunkel, dagegen erstrahlte nun das verdünnte Gas in der Glasbirne in hellblauem Lichte.

Ist die dargelegte Ansicht richtig, so kann auch nicht eigentlich von einer magnetischen Wirkung auf die Entladung gesprochen werden. Die beobachteten Erscheinungen wären vielmehr Wirkungen auf die der Entladung vorangehende dielektrische Verschiebung.

---

[1]) Teslas Untersuchungen etc. Halle 1895. S. 195 u. 283.
[2]) O. L., Wied. Ann. **44**, 642 (1891).

Karlsruhe, 2. August 1895.

Beitrag zur Kenntnis der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reaktionen.

Von

Arthur A. Noyes.

(Versuche von Walter O. Scott.)

Inhalt:

I. Einleitung. Hauptproblem der chemischen Kinetik.

Die wichtigste prinzipielle Aufgabe, die die chemische Kinetik noch zu lösen hat, ist wohl diejenige betreffs des Einflusses des Molekularzustandes der reagierenden Substanzen auf den Verlauf ihrer chemischen Umsetzung. Denn bei polymolekularen[1]) Reaktionen ist es noch nicht festgestellt, ob deren Ordnung durch die Anzahl der reagierenden Molekeln, oder ob sie durch die Anzahl der daran beteiligten Substanzen bestimmt wird. Die erste Ansicht wurde von van't Hoff in seinen klassischen „Études de dynamique chimique" aufgestellt und zur Grundlage seines Werkes gemacht. Dieselbe ist neulich von Nernst in seiner „Theoretischen Chemie" angenommen und verteidigt worden. Die zweite, von Ostwald früher begünstigte Ansicht wird jedoch von den meisten Untersuchern der Reaktionsgeschwindigkeiten stillschweigend als richtig angesehen. Jede der zwei Hypothesen hat eine gewisse Berechtigung. Theoretische Betrachtungen, sowohl kinetische wie thermodynamische,

---

[1]) Das Wort „polymolekular" wird hier nicht in dem van't Hoffschen Sinne gebraucht. Es scheint mir vorläufig zweckmässig zu sein, zwischen der „molekularen" Beschaffenheit und „Ordnung" einer Reaktion folgendermassen zu unterscheiden. Unter uni-, bi-, tri-molekularen Reaktionen verstehe man diejenigen, bei welchen nach unserer besten Kenntnis des molekularen Zustandes der reagierenden und gebildeten Körper, ein, zwei, resp. drei Molekeln in Wechselwirkung treten. Die Ausdrücke erste, zweite, dritte Ordnung bedeuten dagegen den Grad der Differentialgleichung, welche den thatsächlichen Verlauf des Vorgangs unter verschiedenen Massenverhältnissen am besten darstellt.

sprechen unbedingt für den Einfluss der Zahl der Molekeln. Experimentelle Untersuchungen dagegen haben (bis vor kurzem) kein glattes Beispiel einer Reaktion einer höheren Ordnung als der zweiten geliefert, obgleich einige Reaktionen, an welchen mehrere Molekeln beteiligt sind, gemessen worden sind. Es muss jedoch betont werden, dass seit der ursprünglichen Arbeit von van't Hoff keine systematische Untersuchung mit dem bestimmten Zweck einer Beantwortung der obigen Frage angestellt wurde.

Durch diese Überlegungen veranlasst, das allgemeine Problem aufzunehmen, veröffentlichte ich[1]) vor kurzer Zeit eine Untersuchung der trimolekularen Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid, welche sich der Theorie entsprechend als eine Reaktion der dritten Ordnung erwies. Es ist der Zweck dieser Arbeit gewesen, zwei andere polymolekulare Reaktionen, diejenige zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd und die zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure, in der gleichen Richtung zu erforschen. Denn, obwohl dieselben schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen sind, ist bezüglich deren Ordnung nichts bekannt.

II. Die Beurteilung der Ordnung chemischer Reaktionen.

Ehe ich aber diese Reaktionen speziell betrachte, will ich die verschiedenen Wege erwähnen, auf denen die Ordnung einer chemischen Umsetzung bestimmt werden kann.

Van't Hoff hat in seinen „Études de dynamique chimique" schon dargelegt, dass es zwei abgesonderte Methoden giebt, wonach man die Ordnung einer chemischen Umsetzung bestimmen kann. Bei dem einen Verfahren prüft man die berechneten Konstanten der verschiedenen Ordnungen in Bezug auf ihre Veränderlichkeit während des Verlaufs der fortschreitenden Reaktion, also innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe. Bei dem anderen Verfahren macht man mehrere Versuchsreihen mit ungleichen anfänglichen Konzentrationen und vergleicht die jedesmal auf eine bestimmte Stufe der Reaktion bezogenen Konstanten der verschiedenen Ordnungen bei den unabhängigen Versuchsreihen miteinander. Die erste Methode ist von allen Forschern seit van't Hoff ausschliesslich benutzt worden. Die zweite scheint gänzlich in Vergessenheit geraten zu sein. Nichtsdestoweniger ist die letztere Methode, wie auch van't Hoff erkannte, unvergleichbar zuverlässiger. Denn die erste Methode führt nur dann auf einen sicheren Schluss, wenn keine äussere

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 546.

Störung vorhanden ist, wenn besonders die Reaktionsprodukte keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Vorgangs ausüben. Diese Bedingung ist aber in vielen, ja in den meisten Fällen wohl nicht erfüllt. Ist die Wirkung der Reaktionsprodukte verzögernd, so wird die Ordnung scheinbar erhöht; ist sie beschleunigend, scheinbar erniedrigt. Die zweite Methode dagegen liefert ein unzweideutiges Resultat, selbst wenn die Störung sehr bedeutend ist, denn die letztere wird durch die grossen Konzentrationsänderungen zum Verschwinden gebracht. Man sollte sich daher niemals auf die erste Methode allein verlassen. Diese Abhandlung selbst wird die Notwendigkeit dieser Vorsicht in schlagender Weise zeigen.

III. Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

1. Frühere Versuche.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von Magnanini[1]) schon gemessen worden, besonders mit Rücksicht auf den Einfluss von Säuren von verschiedener Konzentration auf dieselbe. Er hat aber seine Versuche nicht verwertet, um die Ordnung der Reaktion zu bestimmen. Denn er berechnet aus seinen Resultaten nur die Konstanten der zweiten Ordnung, und obwohl diese stetig veränderlich sind, versucht er nicht einen passenderen Ausdruck des Reaktionsverlaufs aufzufinden. Ich habe daher die Konstanten der dritten Ordnung bei einigen seiner Versuchsreihen berechnet und sie neben seinen der zweiten Ordnung in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In allen diesen Fällen waren die angewandten Mengen der zwei Substanzen äquivalent und zwar $= 1111$ in der gewählten Einheit (d. h. $A = B = 1111$). Die Rubriken geben die Anzahl Äquivalente fremder Säure an, welche das Reaktionsgemisch auf jedes Äquivalent Jodwasserstoffsäure erhielt. Die Konstanten der zweiten Ordnung (mit C_2 bezeichnet) sind sämtlich mit 10^7, diejenigen der dritten Ordnung (C_3) mit 10^{10} multipliziert.

Zeit t	Keine Säure			1 HCl			2 HCl		
	x	C_2	$2C_3$	x	C_2	$2C_3$	x	C_2	$2C_3$
5	48	82	151	55	92	170	66	112	208
15	128	78	149	150	93	181	172	109	215
20				192	94	187			
30	222	75	151	259	91	189	288	105	222

[1]) Gazz. chim. ital. **21**, 476.

Zeit t	Keine Säure			$1\,HCl$			$2\,HCl$		
	x	C_2	$2\,C_3$	x	C_2	$2\,C_3$	x	C_2	$2\,C_3$
50							392	98	224
60	357	71	158	394	82	188	422	92	216
70							460	91	221
80							487	88	219
90							518	87	226
100							535	84	220
120	507	63	161	535	69	183			

Zeit t	$4\,HCl$			$6\,HCl$			$8\,HCl$		
	x	C_2	$2\,C_3$	x	C_2	$2\,C_3$	x	C_2	$2\,C_3$
5	80	142	266	94	164	308	112	204	388
15	203	134	269	229	156	317	256	179	372
20				288	157	333	315	178	384
25				330	152	332	365	176	394
30	330	127	276	370	150	337	400	169	389
35				408	149	346			
40	392	123	281	428	141	334	461	159	389
50	440	118	282	482	138	344	508	152	388
55				498	133	336	528	148	387
60	478	113	281	520	132	342	550	147	394
70	512	110	282						
80	546	109	290						

Zeit t	$5\,H_2SO_4$			$5\,C_2H_2O_4$			$10\,HNO_3$		
	x	C_2	$2\,C_3$	x	C_2	$2\,C_3$	x	C_2	$2\,C_3$
5	99	172	325	74	128	239	122	222	424
15	231	157	320	189	122	244	278	200	420
25	331	153	334				377	184	418
30	364	146	328	311	117	251	423	184	435
35	400	144	333	331	109	238			
40	429	141	335	373	113	256			
43				390	113	259			
50	473	133	329	414	107	250			
60	511	127	328	461	106	259	572	159	439
70				493	102	258			
75				505	100	255			

Ein Blick auf die Konstanten der vorhergehenden Tabellen zeigt, dass der Reaktionsverlauf durch den Ausdruck der dritten Ordnung in befriedigender Weise dargestellt wird. Die Übereinstimmung ist in der That so gut, dass man ein besseres Beispiel von einer Reaktion jener Ordnung kaum verlangen kann.

Die erste Beurteilungsmethode der Ordnung von Reaktionen scheint somit in diesem Falle einen möglichst bestimmten Schluss zu liefern. Deswegen war es zu erwarten, dass die zweite Methode auf dasselbe Ergebnis führen würde.

Unter den Versuchsreihen von Magnanini befinden sich nun zwei, bei welchen ein Überschuss (nämlich die zweifache und fünffache Menge)

von Jodwasserstoff angewandt wurde. Der Verfasser berechnet daraus die Konstanten zweiter Ordnung, wie in den andern Fällen nach derselben einfachen Formel, also ohne Rücksicht auf das Vorhandensein des Überschusses von einem der Produkte. Ich habe daher die Konstanten sowohl der zweiten wie der dritten Ordnung nach den passenden Formeln[1]) berechnet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Zeit t	$0{\cdot}5\,H_2O_2 + 2\,HJ$			$0{\cdot}5\,H_2O_2 + 5\,HJ$		
	x	C_2	C_3	x	C_2	C_3
3	75	107	49			
5	111	97	45	348	140	26·1
10	208	98	47			
15	278	93	45			
19				800	132	26·2
30	450	88	45			
35	498	87	45			

Die C_3-Werte sind wiederum fast unveränderlich. Ohne weitere Rücksicht darauf wollen wir aber diese Versuche im Sinne der zweiten Methode verwerten. Dazu muss man diese Konstanten beider Ordnungen mit denen anderer Versuchsreihen mit verschiedenen anfänglichen Konzentrationen vergleichen, und zwar, da Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit katalytisch beeinflussen, muss auch die Gesamtmenge derselben bei den verglichenen Versuchen die gleiche sein. Dieses geschieht in der folgenden Tabelle. Die Konstanten beziehen sich jedesmal auf das erste Viertel des Reaktionsverlaufs.

Reaktionsgemisch	C_2	C_3
$0{\cdot}5\,H_2O_2 + HJ + HCl$	90	93
$0{\cdot}5\,H_2O_2 + 2\,HJ$	93	46
$0{\cdot}5\,H_2O_2 + HJ + 4\,HCl$	130	139
$0{\cdot}5\,H_2O_2 + 5\,HJ$	141	26

Das Ergebnis ist auffallend genug. Während die Konstanten der dritten Ordnung sich der Konzentration des Jodwasserstoffs umgekehrt proportional ändern, bleiben diejenigen der zweiten Ordnung praktisch unverändert. Es kann darnach wenig Zweifel bestehen, dass die Umsetzung prinzipiell der zweiten Ordnung ist. Nichtsdestoweniger schien

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **16**, 549. Der quadratische Faktor der Differentialgleichung der dritten Ordnung bezieht sich natürlich in diesem Falle auf den Jodwasserstoff.

es mir sehr wünschenswert, diese Folgerung durch weitere Versuche zu bestätigen, besonders deswegen, weil die Versuche von Magnanini zu anderem Zweck angestellt wurden, und weil bei denselben die Konzentration von bloss einer der reagierenden Substanzen verändert wurde. Und deshalb hat Herr W. O. Scott auf meine Veranlassung diese Untersuchung unternommen.

2. Neue Versuche von W. O. Scott.

Zunächst sei die Ausführungsweise der Versuche beschrieben. Die benutzten Lösungen waren eine 0·1-normale von Kaliumpermanganat, eine 0·01-normale von Natriumthiosulfat, eine 0·25-normale von Jodwasserstoff und eine ungefähr 0·1-normale von Wasserstoffsuperoxyd. Die letztgenannte Lösung bereitete man aus einer käuflichen dreiprozentigen Lösung („Pyrazone“ genannt), welche sich durch qualitative Prüfung als sehr rein erwies. Ihr Titer, der durch Selbstzersetzung täglich um etwa ein Prozent abnahm, wurde gerade vor jedem Geschwindigkeitsversuche mit der Chamäleonlösung bestimmt. Durch besondere Versuche wurde es bewiesen, dass der so erhaltene Konzentrationswert mit dem mittels Jodkalium und Thiosulfat festgestellten übereinstimmte. Um die Jodwasserstofflösung jodfrei zu erhalten, stellte man dieselbe frisch dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in eine wässerige Aufschlämmung von Jod, durch Filtrieren und durch Hinaustreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit einem Kohlensäurestrom. Die Lösung wurde dann im Dunkeln in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt. Ihren Gehalt bestimmte man gravimetrisch mit Silbernitrat.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden folgendermassen ausgeführt. Das Volum des Reaktionsgemisches nahm man stets genau gleich 250 oder 500 ccm. Man brachte zunächst die berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd und die nötige Wassermenge mittels Pipetten und Burette in eine Flasche zusammen und stellte sie in einen kleinen Thermostat bei 25°. Nachdem die Temperatur des Bades erreicht wurde, setzte man 10, resp. 20 ccm der Jodwasserstofflösung mittels einer schnelllaufenden Pipette hinzu und notierte die Zeit. Nach bestimmten Intervallen nahm man 25, resp. 50 ccm des Gemisches heraus, liess sie in 50 ccm mit Stärke versetztes kaltes Wasser einfliessen und titrierte möglichst schnell mit dem Thiosulfat. In den Fällen, wo Jod, resp. Jodkalium dem ursprünglichen Reaktionsgemisch zugesetzt wurde, löste man vorher eine gewogene Menge desselben in einem bestimmten Volum der Jodwasserstofflösung.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Als Rubriken sind die anfänglichen Konzentrationen in Äquivalenten pro Liter der vorhandenen Substanzen bezeichnet. Die Werte der umgesetzten Mengen sind auch in derselben Einheit ausgedrückt, sie sind aber mit 100 multipliziert. Die Zeit ist in Minuten. C_2 und C_3 bedeuten wie oben die Konstanten der zweiten und dritten Ordnung. Jede Tabelle stellt die Resultate stets von zwei und häufig von mehreren unabhängigen Versuchsreihen dar.

Tabelle 1.

$HJ : 0{\cdot}02$; $H_2O_2 : 0{\cdot}02$.

t	$100x$	C_2	C_3
3	0·1246	1·11	57·3
7	0·2394	0·97	51·8
11	0·3470	0·95	52·7
16	0·4652	0·95	54·5
22	0·5745	0·92	54·9
25	0·6233	0·90	55·4
30	0·6911	0·88	55·6
40	0·8463	0·91	51·2
55	0·9255	0·78	56·0
75	1·0430	0·72	67·3

Tabelle 2.

$KJ : 0{\cdot}01$; $HJ : 0{\cdot}01$; $H_2O_2 : 0{\cdot}02$.

t	$100x$	C_2	C_3
3	0·0964	0·84	43
7	0·2052	0·81	43
11	0·2997	0·80	44
16	0·3974	0·77	44
22	0·5040	0·77	45
30	0·6128	0·74	45
40	0·7367	0·73	47
55	0·8660	0·68	47
75	0·9714	0·65	46

Tabelle 3.

$HJ : 0{\cdot}01$; $H_2O_2 : 0{\cdot}02$.

t	$100x$	C_2	C_3
3	0·0424	0·72	75
6	0·0859	0·76	80
10	0·1411	0·78	85
14	0·1749	0·72	80
21	0·2566	0·76	88
29	0·3298	0·75	93
39	0·3941	0·72	95
52	0·4623	0·69	97
67	0·5243	0·66	99

Tabelle 4.

$KJ : 0{\cdot}01$; $HJ : 0{\cdot}01$; $H_2O_2 : 0{\cdot}01$.

t	$100x$	C_2	C_3
3	0·0473	0·82	41·5
6	0·0908	0·71	36·4
10	0·1486	0·84	43·3
14	0·1959	0·82	43·4
21	0·2653	0·79	42·8
29	0·3403	0·79	43·8
39	0·4207	0·79	45·2
52	0·4961	0·77	45·2
67	0·5654	0·75	45·4

Tabelle 5.

$HJ : 0{\cdot}01$; $H_2O_2 : 0{\cdot}01$.

t	$100x$	C_2	C_3
4	0·0308	0·80	80
5	0·0375	0·78	79
8	0·0683	0·92	95
12	0·0874	0·80	83
13	0·0908	0·77	81
17	0·1215	0·81	87
23	0·1617	0·84	92
26	0·1689	0·78	86
31	0·1963	0·79	88
41	0·2424	0·78	92
46	0·2593	0·76	89
48	0·2630	0·74	88
56	0·3111	0·80	98
73	0·3478	0·73	93
74	0·3527	0·73	94
75	0·3531	0·73	93
76	0·3662	0·76	98
100	0·4225	0·73	100
103	0·4319	0·73	101
128	0·4588	0·66	94

Tabelle 6.

$KJ : 0{\cdot}005$; $HJ : 0{\cdot}005$; $H_2O_2 : 0{\cdot}01$.

t	$100x$	C_2	C_3
4	0·0255	0·65	66
12	0·0747	0·67	70
26	0·1474	0·66	72

t	$100x$	C_2	C_3
46	0·2357	0·67	77
75	0·3275	0·65	81
100	0·3880	0·63	83
130	0·4388	0·60	84

Tabelle 7.

$HJ : 0{\cdot}005$; $HCl : 0{\cdot}005$; $H_2O_2 : 0{\cdot}005$.

t	$100x$	C_2	C_3
20	0·0333	0·71	148
45	0·0708	0·73	159
75	0·1011	0·68	152
110	0·1387	0·69	166
160	0·1654	0·62	154
230	0·2005	0·58	154
330	0·2333	0·53	153

Tabelle 8.

$HJ : 0{\cdot}005$; $H_2O_2 : 0{\cdot}005$.

t	$100x$	C_2	C_3
20	0·0026	0·70	144
45	0·0712	0·74	160
75	0·1082	0·74	168
110	0·1432	0·73	175
160	0·1826	0·72	185
230	0·2214	0·69	193
330	0·2606	0·66	204

Tabelle 9.

$HJ : 0{\cdot}005$; $H_2O_2 : 0{\cdot}005$; $J : 0{\cdot}002$.

t	$100x$	C_2	C_3
20	0·0256	0·54	111
45	0·0533	0·53	101
75	0·0813	0·52	113
110	0·1069	0·49	112
160	0·1350	0·46	110

Eine Betrachtung der Konstanten dieser Tabellen zeigt, dass diejenigen der zweiten Ordnung während des Verlaufs abnehmen und dass diejenigen der dritten Ordnung verhältnismässig viel weniger zunehmen, so dass man wieder daraus schlösse, dass die Umsetzung von der dritten Ordnung wäre. Der Hauptzweck der Ausführung dieser Versuche war aber, die Konstanten der verschiedenen Reihen zu vergleichen, was durch die folgende Zusammenstellung ermöglicht wird. Jede Abteilung der Tabelle enthält nur die Versuche, wobei die vorhandene Menge Säure die gleiche war, ein Äquivalent bei der ersten und ein halbes Äquivalent bei der zweiten Abteilung. Die Konstanten stellen stets die mittlere Geschwindigkeit der Umsetzung während ihres ersten Fünftels dar.

Zusammenstellung der Konstanten.

Tabelle Nr.	Anfängliche Konzentration von		Konstante 2. Ordnung	Konstante 3. Ordnung
	H_2O_2	$HJ + KJ$		
2	0·02	0·02	0·81	43
3	0·02	0·01	0·73	82
4	0·01	0·02	0·82	43
5	0·01	0·01	0·79	88
7	0·005	0·005	0·68	152
6	0·01	0·01	0·67	75
8	0·005	0·005	0·74	166

Die Konstanten der zweiten Ordnung in der ersten Abteilung variieren nur von 0·68 bis 0·82, diejenigen der dritten Ordnung dagegen

von 43 bis 152, wodurch es in entscheidendster Weise festgestellt wird, dass die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd eine Reaktion der zweiten Ordnung ist. Somit ist der Schluss aus den zwei oben erwähnten Versuchen von Magnanini bestätigt.

IV. Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure.

1. Frühere Versuche.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist wiederholt untersucht worden, nämlich von Ostwald[1]), Meyerhoffer[2]), Burchard[3]) und Magnanini[4]). Trotzdem ist über deren Ordnung nichts Bestimmtes bekannt. Ostwald und Magnanini richteten ihre Aufmerksamkeit fast ausschliesslich auf den Einfluss von verschiedenen Säuren resp. verschiedenen Konzentrationen derselben auf die Geschwindigkeit. Meyerhoffer und Burchard versuchten dagegen das Gesetz des Verlaufs aufzufinden, jedoch ohne Erfolg. Es ergab sich, dass derselbe im allgemeinen weder durch die gewöhnliche Formel der zweiten, noch durch diejenige irgend einer anderen einfachen Ordnung ausgedrückt wird. Meyerhoffer schreibt die Abweichungen einer verzögernden Wirkung des erzeugten Jods zu und versucht durch eine Modifikation der Differentialgleichung davon Rechenschaft zu geben. Allein seine Formel ist weder allgemein anwendbar, noch theoretisch gerechtfertigt[5]).

Die Hauptschwierigkeit in der Ermittelung eines Ausdrucks für den Verlauf dieser Reaktion rührt einmal daher, dass ihre Geschwindigkeit in sehr hohem Grade durch die vorhandene Menge Säure beeinflusst wird, und sodann, dass die Säure durch den Fortschritt der Reaktion verbraucht wird. Es fiel mir deshalb ein, dass man die einfachsten Verhältnisse in dem Falle finden würde, wo ein beträchtlicher Überschuss von Säure anfangs vorhanden war. Magnanini hat viele solche Versuchsreihen ausgeführt, wovon drei neben den von mir be-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 127.

[2]) Diese Zeitschr. 2, 585.

[3]) Diese Zeitschr. 2, 796.

[4]) Gazz. chim. ital. 20, 377.

[5]) Ich erwähne dieses deswegen, weil die Sache von theoretischer Wichtigkeit ist, und weil seine Formel von zwei anderen Forschern anerkannt wird ohne Einwand zu erheben. Seine Formel lautet nämlich $\frac{dx}{dt} = K\frac{(A-x)^2}{x}$, worin das x im Nenner die Verzögerung durch das erzeugte Jod ausdrücken soll. Die richtige Gleichung aber ist offenbar: $\frac{dx}{dt} = (K - K'x)(A-x)^2$.

rechneten Konstanten in der folgenden Tabelle dargestellt werden. Die anfänglichen Konzentrationen der reagierenden Substanzen, die Einheiten und die allgemeine Anordnung der Versuche stimmen in jeder Beziehung mit denen bei den oben angeführten Magnaninischen Versuchen über die Wasserstoffsuperoxydreaktion.

Zeit t	3 HCl			3·5 HCl			4 HCl		
	x	C_2	C_3	x	C_2	C_3	x	C_2	C_3
2	203	101	101	232	119	121	255	134	139
4	317	90	97	352	104	116	394	124	142
6	392	82	94	432	95	113	472	111	137
7	—	—	—	—	—	—	515	111	143
8	452	77	93	496	91	115	533	104	136
9	—	—	—	525	90	117	—		
10	494	72	91	540	85	113	—		
11	518	71	92	—	—	—	—		

Die C_3-Werte in diesen Reihen bleiben genügend konstant, woraus man folgern würde, wenn diese Thatsache irgend welche Bedeutung hat, dass die Umsetzung von der dritten Ordnung wäre. Nach der Erfahrung bei der Wasserstoffsuperoxydreaktion wird man aber zögern, diese Folgerung ohne weiteres anzunehmen, und wird fordern, dass die Reaktion vielmehr nach der zweiten oben besprochenen Beurteilungsmethode geprüft werde. Dazu verwertbare Versuche liegen aber nicht vor. Herr W. O. Scott hat deshalb einige Versuchsreihen mit verschiedenen anfänglichen Konzentrationen ausgeführt, welche jetzt beschrieben werden sollen.

2. Neue Versuche von W. O. Scott.

Die Lösungen, welche zur Herstellung des Reaktionsgemisches dienten, waren eine 0·1-normale von Kaliumbromat, eine 0·1-normale von Kaliumjodid und eine 0·1-normale von Chlorwasserstoffsäure. Um das Kaliumjodid jodsäurefrei zu erhalten, setzte man eine kleine Menge Jodwasserstoff zu der heissen, gesättigten Lösung hinzu, verjagte das freigewordene Jod durch einen Kohlensäurestrom und liess das Salz durch Abkühlung unter Luftausschluss auskrystallisieren.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden genau wie bei den Wasserstoffsuperoxydexperimenten ausgeführt. Man mischte zunächst die Chlorwasserstoff- und die Kaliumjodidlösungen miteinander und mit der passenden Menge Wasser, wartete, bis die Badtemperatur erreicht war, und fügte dann die geeignete Menge Kaliumbromatlösung hinzu. Das Gemisch war stets 0·04-normal in Bezug auf die Säure. Die Temperatur

war in allen Fällen 25°. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen genau wie diejenigen mit Wasserstoffsuperoxyd angeordnet.

Tabelle 10.

KJ: 0·01; $KBrO_3$: 0·01; HCl: 0·04.

t	$100x$	C_2	C_3
2	0·112	6·3	673
4	0·192	5·9	664
7	0·279	5·4	659
11	0·358	5·1	649
16	0·423	4·6	626
22	0·479	4·2	611
30	0·526	3·7	575
40	0·562	3·2	503

Tabelle 11.

KJ: 0·005; $KBrO_3$: 0·01; HCl: 0·04.

t	$100x$	C_2	C_3
1·5	0·0486	6·9	1480
3	0·0889	6·8	1520
5	0·1340	6·7	1590
8	0·1790	6·2	1560
12	0·2228	5·6	1550
17	0·2581	5·0	1500
23	0·2900	4·6	1490

Tabelle 12.

KJ: 0·01; $KBrO_3$: 0·005; HCl: 0·04.

t	$100x$	C_2	C_3
1·5	0·0460	6·5	673
3	0·0878	6·7	705
5	0·1250	6·2	664
8	0·1800	6·2	693
12	0·2226	5·6	647
17	0·2613	5·1	662
23	0·2940	4·7	573

Tabelle 13.

KJ: 0·005; $KBrO_3$: 0·005; HCl: 0·04.

t	$100x$	C_2	C_3
2·5	0·0399	6·9	1450
5·5	0·0795	6·9	1560
9	0·1120	6·4	1470
15	0·1550	6·0	1470
23	0·1936	5·5	1450
36	0·2354	4·9	1570
58	0·2754	4·2	1360

Die Konstanten dritter Ordnung der einzelnen Reihen sind wiederum viel weniger veränderlich, als die der zweiten Ordnung. Der Vergleich der Konstanten der unabhängigen Reihen wird durch die folgende Zusammenstellung erleichtert.

Zusammenstellung der Konstanten.

Tabelle Nr.	Anfängliche Konzentration von		Konstante 2. Ordnung	Konstante 3. Ordnung
	$KBrO_3$	KJ		
10	0·01	0·01	5·89	663
11	0·01	0·005	6·79	1540
12	0·005	0·01	6·55	692
13	0·005	0·005	6·59	1500

Die Reaktion zwischen Jodwasserstoffsäure und Bromsäure ist somit auch unzweideutig eine der zweiten Ordnung, und die erste Methode zur Bestimmung von Reaktionsordnungen erweist sich wiederum als ganz unzuverlässig.

V. Die Bedeutung der Ergebnisse für die chemische Kinetik. Andere polymolekulare Reaktionen.

Die Thatsache, dass diese zwei polymolekularen Reaktionen Reaktionen der zweiten Ordnung sind, lässt zwei Deutungen zu. Entweder

muss man mit Ostwald schliessen, dass die Zahl der reagierenden Molekeln ohne Einfluss auf den Reaktionsverlauf ist, oder mit van't Hoff annehmen, dass die durch die gewöhnliche chemische Gleichung ausgedrückte Umsetzung nicht ein wahres Bild des Mechanismus der Reaktion liefert. Betreffs dieser zwei alternativen Deutungen kann man jedenfalls so viel sagen: wenn es erst einmal bei einer einzigen polymolekularen Reaktion mit voller Sicherheit festgestellt ist, dass die Molekelzahl für den Verlauf bestimmend wirkt, so muss man dieses als das wahre Prinzip anerkennen und irgend welche scheinbare Ausnahmen bei anderen Reaktionen auf Unkenntnis des inneren Wesens derselben zurückführen. Unter den untersuchten Reaktionen giebt es nun drei, welche von ihren Erforschern als Reaktionen der dritten Ordnung angesehen werden, nämlich die Polymerisation der Cyansäure von van't Hoff[1]), die freiwillige Zersetzung des Kaliumhypojodits von Schwicker[2]) und die Reduktion des Eisenchlorids durch Zinnchlorür von mir selbst[3]). Die erste Reaktion ist nach der (zweiten) Methode der variabelen anfänglichen Konzentration unter verschiedenen äusseren Umständen untersucht worden und in allen Fällen dem Gesetze der dritten Ordnung gehorsam gefunden. Nichtsdestoweniger zögert van't Hoff der Grösse der äusseren Störung wegen diesen Schluss betreffs der Reaktionsordnung mit voller Bestimmtheit zu ziehen, hält ihn aber für „sehr wahrscheinlich," womit jedermann, der seine Resultate betrachtet, gewiss übereinstimmen wird.

Die Zersetzung des Kaliumhypojodits wird auch in sehr hohem Grade durch fremde Einflüsse gelöst, doch verlässt sich der Verfasser, wie üblich ist, ausschliesslich auf die erste Methode der Bestimmung der Reaktionsordnung. Er findet nämlich, dass der Reaktionsverlauf in alkalischen und in konzentrierten neutralen Lösungen durch die Formel der zweiten Ordnung in befriedigender Weise dargestellt wird. In der Gegenwart kleiner Mengen freien Jods ist aber dieses nicht mehr der Fall, sondern gute Konstanten der dritten Ordnung werden erhalten. Vier Versuchsreihen letzter Art, wobei die anfänglichen Konzentrationen verschieden sind, werden angeführt (S. 313). Der Verfasser vergleicht aber die bei den unabhängigen Versuchsreihen erhaltenen Konstanten nicht miteinander. Ich habe dieses daher selbst gethan, und zwar folgendermassen. Von den vier Reihen ist eine bei einer höheren Temperatur angestellt worden und deswegen mit den anderen

[1]) Études de dynamique chim. S. 90.
[2]) Diese Zeitschr. **16,** 303.
[3]) Diese Zeitschr. **16,** 546.

nicht vergleichbar. Bei zwei der übrigen sind die anfänglichen Konzentrationen des Hypojodits praktisch gleich (0·0715 und 0·0723), weshalb der Mittelwert der entsprechenden Konstanten genommen wird. Bei der vierten Reihe ist die Konzentration bloss ein Drittel so gross, wodurch eine schöne Anwendung der zweiten Methode der Bestimmung der Reaktionsordnung ermöglicht wird. Die folgende Tabelle enthält für diese zwei verschiedenen Konzentrationen die berechneten Reaktionskonstanten der ersten, der zweiten und der dritten Ordnung, und zwar zwei Reihen derselben, wovon die linksstehende sich auf das erste Drittel des Verlaufs und die rechtsstehende auf die ersten zwei Drittel desselben bezieht.

Anfängliche Konzentration Mol pro Liter	Konstanten			Konstanten		
	erster Ordnung	zweiter Ordnung	dritter Ordnung	erster Ordnung	zweiter Ordnung	dritter Ordnung
0·0719	0·075[1]	3·0	51	0·033[1]	1·9	53
0·0249	0·075	8·6	434	0·034	6·0	461

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass bloss die Konstanten der ersten Ordnung von der Verdünnung unabhängig sind, indem diejenigen der zweiten Ordung derselben fast proportional und diejenigen der dritten Ordnung dem Quadrat derselben proportional zunehmen. Daraus muss man schliessen, dass die Reaktion, wenigstens unter den Bedingungen dieser Versuche, eine der ersten Ordnung ist.

Ich will es jedoch nicht unerwähnt lassen, dass die übrigen Versuche von Herrn Schwicker, wobei ein Überschuss von Kaliumhydrat vorhanden war, nicht auf dasselbe Resultat zu führen scheinen. Die Reaktion scheint vielmehr unter diesen Umständen eine der zweiten oder dritten Ordnung zu sein. Die Konstanten jeder Ordnung bei den vergleichbaren Versuchen sind aber so sehr unregelmässig, dass ein bestimmter Schluss selbst nach der zweiten Beurteilungsmethode nicht möglich ist. Die Untersuchung dieser Reaktion hat also nichts zur Entscheidung der vorliegenden Frage beigetragen.

Dagegen ist meiner Meinung nach die Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid ein klares Beispiel der dritten Ordnung, denn, obwohl durch gewisse Störungen affiziert, hat sie die Prüfung nach beiden Methoden und besonders nach der zweiten gut bestanden[2]).

---

[1]) Die zwei einzelnen Werte, wovon diese die Mittelwerte sind, waren 0·061 und 0·089, 0·027 und 0·039.

[2]) Kortright (Am. Chem. Journ. **17**, 116) hat neulich zu zeigen versucht, dass der Grund, warum diese Reaktion dem Gesetz der zweiten Ordnung nicht

Daher scheint der Einfluss der Zahl der beteiligten Molekeln durch die van't Hoffsche Untersuchung der Cyansäureumwandlung und durch diejenige der eben erwähnten Reaktion fast sicher bewiesen zu werden. Im Falle scheinbarer Ausnahmen sollte man somit nach einer Erklärung in Einklang mit diesem Prinzipe suchen.

Bei den zwei untersuchten Jodwasserstoffoxydationen findet man nun eine sehr plausible Erklärung darin, dass die durch die gewöhnliche chemische Gleichung ausgedrückte Reaktion thatsächlich in zwei, resp. mehreren Stufen stattfindet, indem unterjodige Säure intermediär gebildet und dann durch eine zweite Jodwasserstoffmolekel zersetzt wird und dass nur der erste dieser Vorgänge eine merkliche Zeit erfordert. Im Falle des Wasserstoffsuperoxyds wäre dies folgendermassen ausgedrückt:

$$HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O$$
$$HJO + HJ = H_2O + J_2,$$

und im Falle der Bromsäure:

$$HJ + HBrO_3 = HJO + HBrO_2$$
$$HJ + HBrO_2 = HJO + HBrO$$
$$HJ + HBrO = HJO + HBr$$
$$3(HJO + HJ = H_2O + J_2),$$

wovon sämtliche Reaktionen ausser der ersten praktisch momentan vorgehen, was in Anbetracht der bekannten Unbeständigkeit der betreffenden Verbindungen sehr wahrscheinlich erscheint[1]). Nach diesem Schema wären beide Reaktionen offenbar bimolekular und deshalb prinzipiell der zweiten Ordnung.

VI. Zusammenfassung.

Ich halte den Beweis, dass die Ordnung einer chemischen Reaktion nur durch Vergleichung der Konstanten von Versuchsreihen mit verschiedenen anfänglichen Konzentrationen mit Sicherheit bestimmt werden kann, für das allgemeinste und wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung. Denn wenn dieses Prinzip auch schon vor vielen Jahren durch van't Hoff erkannt wurde, ist es doch seitdem von anderen Forschern fast unbeachtet geblieben.

---

folgt, darin liegt, dass die Hydrolyse der Salze eine grosse Rolle spielt. Eine Notiz darüber werde ich bald veröffentlichen. Vorläufig will ich nur bemerken, dass die Annahmen des Verfassers mir keineswegs berechtigt erscheinen.

[1]) Drückt man die obigen Gleichungen im Sinne der Dissociationstheorie aus, so kommt es auf dasselbe hinaus. Z. B. die ersten Reaktionen wären dann geschrieben: $\overline{J} + H_2O_2 = \overline{JO} + H_2O$ und $\overline{J} + \overline{BrO_3} = \overline{JO} + \overline{BrO_2}$.

Ferner ist durch eine kritische Betrachtung der vorher untersuchten polymolekularen Reaktionen unter Anwendung dieses Prinzips gezeigt worden, dass es unter denen zwei (und nur zwei) giebt, welche fast sicher dem Gesetz der dritten Ordnung unterworfen sind, nämlich die Cyansäurepolymerisation und die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür. Und dadurch ist die van't Hoffsche Theorie des Einflusses der reagierenden Molekelzahl auf den Reaktionsverlauf bestätigt worden.

Endlich sind als spezielle Resultate zu erwähnen, dass es durch die hier mitgeteilten Versuche des Herrn Scott festgestellt ist, dass die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd und diejenige zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure beide von der zweiten Ordnung sind. Eine Erklärung dieser Thatsache wird darin gesucht, dass die Reaktionen in einzelnen Stufen stattfinden, und die erste, welche allein merkliche Zeit erfordert, sich bloss zwischen zwei Molekeln abspielt. — Es wird auch bewiesen, dass der Schluss des Hrn. Schwicker, dass die Selbstzersetzung des Kaliumhypojodits eine Reaktion der dritten Ordnung ist, unbegründet ist. Wo ein Jodüberschuss vorhanden war, entspricht sie vielmehr dem Gesetz der ersten Ordnung. In Gegenwart eines Kaliüberschusses dagegen war keine zuverlässige Folgerung möglich.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, August 1895.

Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände.

Von

Margaret E. Maltby.

(Mit 6 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Bis jetzt sind alle Versuche, die galvanische Leitfähigkeit von den schlecht leitenden Elektrolyten zu bestimmen, von gewissen Schwierigkeiten[1]) begleitet, oder mit so ungenügender Genauigkeit ausgeführt, dass noch viele interessante Fragen in diesem Gebiete offen stehen. Ehe man aber an ihre Lösung gehen kann, muss eine einfache und genaue Methode gefunden werden, nicht sowohl für wässerige Lösungen oder ziemlich gut leitende Elektrolyten, — für welche ja die ausgezeichnete Kohlrauschsche Methode anwendbar ist, — als für schlecht leitende Substanzen, z. B. alkoholische, ätherische und dgl. Lösungen. Kohlrausch hat allerdings bereits durch den Gebrauch der nach Chaperon[2]) gewickelten Widerstände und eines neben den Vergleichswiderstand eingeschalteten Kondensators[3]) die Anwendbarkeit seiner Methode ziemlich weit ausgedehnt, in der That hat er Widerstände von 10^6 Ohm ohne Schwierigkeit gemessen[4]). Herr Wildermann[5]) hat zwar versucht, das Problem zu lösen. Aber nach einer Kritik von Kohlrausch[6]) ist die Methode nicht einwandsfrei und ziemlich umständlich.

Die beste Lösung des Problems würde verlangen 1. Weglassung der Elektroden, um die Polarisation völlig zu vermeiden, 2. konstante Vergleichswiderstände von sehr kleiner elektrostatischer Kapazität und ohne

---

[1]) Kablukoff, Diese Zeitschr. **11**, 49 (1892). — Völlmer, Inaug.-Dissert. Halle 1892. — Fitzpatrik, Phil. Mag. **24**, 377 (1887). — Hartwig, Wied. Ann. **33**, 58 (1888); Wied. Ann. **43**, 839 (1891).

[2]) Compt. rend. **108**, 799 (1889, I).

[3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 249 (1893).

[4]) F. Kohlrausch, Diese Zeitschr. (1) **15**, 128 (1894).

[5]) Mejer Wildermann, Diese Zeitschr. **14**, 247 (1894).

[6]) Vergl. Note [4]).

merkliche Selbstinduktion, 3. die Wheatstonesche Brückenanordnung derselben, so dass die Veränderlichkeit eines Messinstrumentes nicht in Betracht kommt. Die erste Forderung hatten Guthrie und Boys[1]) in einer sehr beschränkten Weise und nur für gut leitende Elektrolyten erfüllt. Die Flüssigkeit (1 Liter) wurde in ein schnell rotierendes magnetisches Feld gebracht, und die induzierten elektrischen Ströme setzten den Elektrolyt und das ihn enthaltende Gefäss in Rotation. Es muss aber diese Methode der geringen Empfindlichkeit wegen als unpraktisch angesehen werden. So viel ich weiss, hat niemand eine vollständige befriedigende Methode ohne Elektroden nachgewiesen[2]). Die zwei anderen Forderungen sind in der im folgenden zu beschreibenden Methode erfüllt, auch ist die Polarisation so vermindert, dass sie keine merkliche Störung verursacht.

2. Prinzip der Methode.

Das Prinzip und ein Teil des Apparates für diese Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektrolyte ist bereits von Herrn Prof. Nernst in der Arbeit über die „Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten“[3]) beschrieben.

Es beruht auf einer Widerstandsbestimmung durch Substitution in einem Zweige der Wheatstoneschen Brückenanordnung, welche gebildet wird aus vier elektrolytischen Widerständen. Die von elektrostatischer Einwirkung herrührende Störung wird eliminiert durch Kompensation vermittelst zweier Kondensatoren von variierbarer Kapazität[4]). Es ist genau das entgegengesetzte Verfahren wie in den Dielektrizitätskonstanten-Bestimmungen, worin die galvanische Leitfähigkeit kompensiert wird.

3. Beschreibung der Apparate.

Die Apparate sind folgende:

1. Ein Induktionsapparat mit Element.
2. Verzweigungs- und Messwiderstände (Elektrolyte).
3. Zwei variierbare Kondensatoren.
4. Ein Widerstandsgefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit.
5. Ein Telephon oder Elektrometer.

[1]) Phil. Mag. (5) **10**, 328 (1880); Beibl. **4**, 140.

[2]) Auf eine andere Methode hat kürzlich W. Nernst (Jahresversammlung der Deutschen Elektro-chemischen Gesellschaft, 1894) aufmerksam gemacht.

[3]) Diese Zeitschr. (4) **14**, 622.

[4]) Vergl. hierzu auch Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 249 (1893).

1. Induktionsapparat und galvanisches Element.

Ich hatte dieselbe Art kleinen Induktoriums benutzt, wie Herr Prof. Nernst für dielektrische Leitfähigkeitsbestimmungen, nämlich das mit Saitenunterbrecher. Die feine Stahlsaite hat in der Mitte ein kurzes Stück Platindraht, welcher in der Ruhelage eine Platinblechkante leicht berührt und so den vorteilhaften Platin-Platinkontakt an der Unterbrechungsstelle giebt. Zwei kleine eiserne Drahtwülste geben eine genügend grosse bewegliche eiserne Masse in dem Felde des Elektromagnets. Die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde muss ziemlich hoch und unregelmässig sein, um das schärfste Minimum im Telephon zu geben. Wie auch Herr Prof. Nernst erwähnt hat, kann ein rasselnder Ton vorteilhafter sein, indem bei irregulären Schwingungen die irgendwo in den Apparaten möglicherweise hervorgerufene elektrostatische Resonanz nicht zur Geltung kommt. Die Unregelmässigkeit, welche einen rasselnden Ton hervorbringt, wird erreicht, wenn man die Saite etwas lose und ein wenig unsymmetrisch vor den Eisenkern spannt. Die Saite muss von einer solchen Länge und Dicke sein, dass, wenn sie ziemlich lose gespannt wird, sie (ungefähr geschätzt) ca. 500 bis 1500 Schwingungen pro Sekunde hervorbringt. Schwingungszahlen, die in diesen Grenzen liegen, geben in Rücksicht auf galvanische Polarisation und Empfindlichkeit des Ohres die günstigsten Verhältnisse. Ein galvanisches Element oder ein kleiner Akkumulator genügt, das Induktorium in Thätigkeit zu erhalten. Es funktioniert in einer kaum hörbaren Weise.

Ein Versuch wurde gemacht, einen Elsasschen Differentialinduktor[1]) anstatt des Induktoriums und der Verzweigungswiderstände (s. 2. die Widerstände) zu benutzen. Die Widerstände der parallel aufgespulten Drähte wurden durch eine Hilfsspule gleich gemacht, aber dessenungeachtet litt das Minimum Schaden durch die Substitution, wahrscheinlich wegen nicht vollkommener Gleichheit in Selbstinduktion und Kapazität und Widerstand der zwei parallelen Drähte.

2. Die Widerstände.

Als Elektrolyt für die vier Widerstände der Brücke diente eine gemeinsame $^2/_3$-norm. Lösung von Mannit ($C_6H_{14}O_6$, 121·1 g pro Liter) und Borsäure ($B(OH)_3$, 41·2 g pro Liter), deren sehr kleiner negativer Temperaturkoëffizient mit Chlorkalium (KCl, 0.06 g pro Liter der Mannit-

[1]) Elsas, Wied. Ann. **42**, 165 (1891).

Borsäure-Lösung) kompensiert wurde. Eine $^2/_3$-norm. Lösung von Mannit und Borsäure wurde benutzt, da schon bei ca. 16° in einer Normallösung Auskrystallisation anfängt; daher ist sie als Messwiderstandsflüssigkeit ungeeignet. Die nötige Menge *KCl* wurde durch den Versuch gefunden, da die Richtigkeit der Anwendung der Formel für die Leitfähigkeitsänderung einer gelösten Substanz mit Temperaturzuwachs unter der Annahme, dass das Leitungsvermögen eines Gemisches gleich der Summe desjenigen der Bestandteile ist, zweifelhaft ist. Wäre die Leitfähigkeit eine so einfache additive Eigenschaft, so würde

$$\alpha\lambda_{18} + \alpha'\lambda'_{18} = 0, \tag{1}$$

wenn wir eine $^2/_3$-norm. Lösung von Mannit und Borsäure (spezifische Leitfähigkeit bei 18° $\lambda_{18} = 9{\cdot}07 \times 10^{-8}$, Temperaturkoëffizient $\alpha = -0{\cdot}0035$) mischen mit *KCl* (Temperaturkoëffizient $+0{\cdot}0221$) von der spezifischen Leitfähigkeit bei 18°,

$$\lambda'_{18} = \frac{\alpha\lambda_{18}}{\alpha'} = \frac{0{\cdot}0035 \times 9{\cdot}07 \times 10^{-8}}{0{\cdot}0221} = 1{\cdot}436 \times 10^{-8}.$$

Dieser Wert für die Leitfähigkeit des *KCl* bedeutet unter der gegebenen Annahme eine Normalität gleich 0·00121, d. h. 0·09 g pro Liter der Lösung. Nach dem Versuch aber ist diese Menge *KCl* um 50% grösser, als zur Kompensation des negativen Temperaturkoëffizienten der Mannit-Borsäure-Lösung thatsächlich nötig ist. Daraus ist zu schliessen, dass die gelösten Substanzen oder das Lösungsmittel und die Substanzen sich gegenseitig etwas beeinflussen. Was für eine Funktion sie aber ist, wäre zwar interessant zu wissen, ist aber für unsere Zwecke nicht notwendig.

Das Verzweigungswiderstandsgefäss ist ein Glasrohr — ca. 30 cm lang und 0·5 cm im Durchmesser —, welches ca. 10 cm von beiden Enden in einem rechten Winkel nach oben gebogen wird und in der Mitte ein grösseres, gleichfalls nach oben gerichtetes Ansatzrohr hat, in welchem sich eine mit dem Induktionsapparat verbundene Elektrode befindet. Die zwei andern Elektroden (ca. 3·5 mm im Durchmesser) sind verschiebbar. — Um kleine sowohl wie grosse Widerstände zu messen, ist es zweckmässig, als Messwiderstände für jeden der zwei anderen Zweige der Brücke zwei kommunizierende in Millimeter geteilte Glasröhren von verschiedenem inneren Durchmesser, z. B. 5 mm und 2 mm, und ca. 12 cm lang, zu wählen (vgl. Fig. 1).

Im Falle der zu messende Widerstand klein ist, werden, um genügende Genauigkeit zu erreichen, kleine Verschiebungen der einen Elektrode im grösseren Rohre in Schraubenumdrehungen gemessen (vgl. Fig. 1).

Die verschiebbare Elektrode ist senkrecht auf einem starken silbernen Draht (ca. 10 cm lang) befestigt, der oben mit einer 3·5 cm langen Messingschraube versehen ist. Am Ende der Schraube befindet sich ein Hartgummiknopf und ein Zeiger, welcher über einer Trommelteilung spielt. Die Trommel bildet das Ende eines das Glasrohr umhüllenden Messingrohres, welches an einer beliebigen Stelle des Glasrohres vermittelst eines Hartgummiringes auf dasselbe geklemmt wird. Durch Schraubenumdrehungen konnte ich Verschiebungen bis zu einigen $^{45}/_{10000}$ mm ablesen (Schraubenganghöhe, $^{45}/_{100}$ mm $\times$ Trommelteilung, $^{1}/_{100}$). Der eine Kontakt (mit der verschiebbaren Elektrode) wird durch das Messingrohr, der andere mit der unten eingeschmolzenen Elektrode hergestellt. Um einerseits den toten Gang der Schrauben zu vermeiden, andererseits stets guten Kontakt zu haben, wurde auf jeder Trommel ein Stück Messing mit zwei Schrauben befestigt, welches in der Mitte die Schraubenmutter für die verschiebbare Elektrode enthält, und zwar mit festem gutem Kontakt. In dem engeren (2 mm) Rohre dient ein starker Platindraht als Elektrode. Die Verschiebung lässt sich ebenso ausführen, wie bei dem weiteren Rohr, doch trägt nur dieses letztere eine Trommelteilung zur Messung von Bruchteilen einer Schraubenumdrehung. Die beiden Messwiderstandsgefässe sind auf demselben Brett mit den noch zu besprechenden Kondensatoren senkrecht und abschraubbar montiert. Die eingeschmolzenen Elektroden der zwei Widerstände sind mit den Fussschrauben verbunden, so dass vermittelst eines dicken Drahtes der Kontakt zwischen den unteren Elektroden und dem Induktorium bequem hergestellt werden kann (s. Fig. 5).

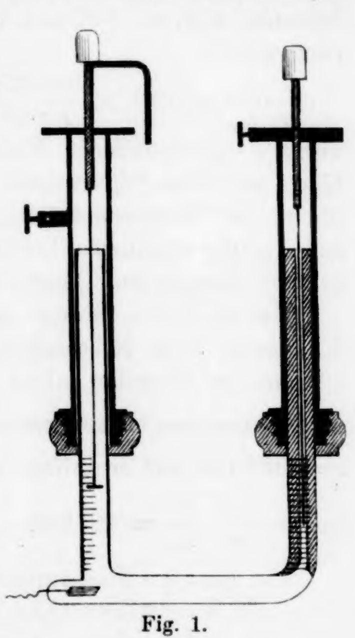


Fig. 1.

Die Grenzen der durch diese Methode bestimmbaren Widerstände liegen sehr weit auseinander, da man den unbekannten Widerstand nicht nur hinter den Messwiderstand einschalten kann, sondern auch im Nebenschluss damit. In der That konnte ich, ohne die drei andern Widerstände zu ändern, in dem einen Zweige der Brücke Widerstände von ca. 100 Ohm bis ca. 30 Millionen Ohm innerhalb einiger Prozente

bestimmen. Die untere Grenze entspricht in dem 5 mm-Rohr einer Verschiebung der Elektrode von ungefähr einer Halbumdrehung der Schraube, d. h. ca. 0·25 mm, und der Widerstand dieser Länge, W, ist dann gleich

$$\sigma \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{\lambda_{18}} = 0{\cdot}958 \times \frac{0{\cdot}00025}{\pi\, 2{\cdot}5^2} \times \frac{1}{\text{ca. } 9{\cdot}07 \times 10^{-8}} = \text{ca. } 100 \text{ Ohm}, \qquad (2)$$

worin σ der spezifische Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt bei 18° ist (= 0·958 Ohm), l die Länge (in m) der Widerstandssäule, q der Querschnitt derselben (in mm²), und λ_{18} die spezifische Leitfähigkeit des elektrolytischen Widerstands bei 18°, bezogen auf Quecksilber.

Um die obere Grenze zu finden, schalten wir den unbekannten Widerstand x im Nebenschluss mit der 2 mm-Röhre. Es mögen nun 100 mm der Messröhre allein denselben Widerstand haben, wie 99 mm im Nebenschluss mit unbekanntem x. Dann ist $\frac{1}{100} + \frac{1}{x} = \frac{1}{99}$, $x = 9900$ mm der Messröhre, also in Ohm

$$x = \sigma \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{\lambda_{18}} = 0{\cdot}958 \times \frac{9{\cdot}9\text{ m}}{\pi \times 1^2} \times \frac{1}{\text{ca. } 9{\cdot}07 \times 10^{-8}} = \text{ca. } 3 \times 10^7.$$

Die einzige Bedingung in der Anwendung eines Elektrolyten als Messwiderstand ist, dass die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit in dem Gefäss, worin der unbekannte Widerstand durch Substitution bestimmt wird, während der zu vergleichenden Messungen durchaus konstant bleiben muss. Die drei anderen Widerstände der Brücke unterliegen nicht dieser Bedingung, wenn wir richtig verfahren. Nehmen wir an, dass wegen einer spezifischen Leitfähigkeitsänderung in irgend einem andern Zweige der Brücke während des Verlaufes der Bestimmung eine fortdauernde Veränderung in der Länge der Messwiderstandssäule entsteht — sei es durch Temperaturänderung oder irgend eine andere Ursache — so können wir die Wirkung derselben eliminieren, indem wir eine ungerade Anzahl Widerstandsablesungen machen, — die Einstellungen mit dem unbekannten Widerstande und ohne denselben seien abwechselnd. Seien W_1 und W_3 zwei Längen der Messwiderstandssäule für Gleichgewicht in der Brücke ohne den unbekannten Widerstand, und sei W_2 die Länge der Messwiderstandssäule, wenn dieselbe hinter den unbekannten Widerstand eingeschaltet wird. Dann ist der mittlere Wert von W_1 und W_3 der für Gleichgewicht ohne den unbekannten Widerstand zur Zeit, wenn W_2 abgelesen wird. Also für Hintereinanderschaltung ist der unbekannte Widerstand

$$x = \frac{W_1 + W_3}{2} - W_2 \tag{3}$$

und für Nebenschluss:

$$\frac{1}{W_2} + \frac{1}{x} = \frac{1}{\frac{W_1 + W_3}{2}},$$

oder

$$x = \frac{W_2\left(\frac{W_1 + W_3}{2}\right)}{W_2 - \frac{W_1 + W_3}{2}}. \tag{4}$$

Dies setzt natürlich voraus, dass die Intervalle zwischen den drei Messungen möglichst kurz und gleichmässig sind, im Falle die Veränderung in der Länge der Messwiderstandssäule beträchtlich ist. In der That kann man eine genügende Anzahl von Bestimmungen in drei bis vier Minuten machen, so dass der Fehler von irgend einer kleinen Leitfähigkeitsänderung in den drei andern Zweigen der Brücke innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegt.

Der grösste Vorteil dieser Art Widerstand aber ist, wie schon erwähnt, dass sie keine Selbstinduktion und eine minimale Kapazität aufweist. Daher ist eine Fehlerquelle, nämlich die Unsicherheit der Einstellung durch die Abflachung des Minimums und seine Verschiebung, vermieden.

3. Zwei variierbare Kondensatoren.

Es genügt nicht, die vier elektrolytischen Widerstände in Gleichgewicht zu bringen, ein klares scharfes Minimum ist damit noch nicht erreicht. Jeder von den Widerständen besitzt eine kleine elektrostatische Kapazität, welche der dielektrischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit direkt und der Widerstandskapazität des Gefässes umgekehrt proportional ist, wie Kohlrausch gezeigt hat[1]. M. Wien[2]) hat nachgewiesen, dass die Störung des Tonminimums in der Kohlrauschschen Methode mit dem Faktor $\frac{1}{1 + n^2c^2(w_1 + w_2)}$ proportional ist, worin n die Schwingungszahl ist, c die Kapazität der in den Zweig w_1 eingeschalteten Flüssigkeitszelle und w_1 und w_2 die Widerstände in entsprechenden Teilen der Brücke. Daraus sehen wir, dass, so lange irgendwo in der Brücke eine unkompensierte Kapazität vorhanden ist,

[1] Diese Zeitschr. 15, 126 (1894).

[2] Wied. Ann. 47, 593 (1891).

wir kein scharfes Schweigen im Telephon bekommen können. Schalten wir jetzt zwei kleine variierbare Kondensatoren in Nebenschluss mit zwei entsprechenden Widerständen der Brücke ein und variieren dadurch die Kapazität eines jeden der Flüssigkeitssäule, so haben wir die Möglichkeit, ein sauberes Minimum zu erreichen, vorausgesetzt, dass keine störende Polarisation vorhanden ist.

Als Kondensatoren brauchte ich entweder zwei von der Form und Grösse der Messkondensatoren, welche Prof. Nernst bei Dielektrizitätskonstantenbestimmungen benutzt[1]), oder solche von noch kleinerer Kapazität in der Form einer gemeinschaftlichen isolierten Messingplatte (15×5 cm) und zweier isolierten Messingplatten (jede 5×5 cm), welche die beiden Enden der grösseren überdecken; dazwischen liegt eine verschiebbare Glasplatte (10×5 cm), so dass durch die Verschiebung derselben die Kapazität der beiden Kondensatoren gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne verändert wird.

4. Ein Widerstandsgefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit.

Die Polarisation in einer Flüssigkeitszelle hängt von einem Faktor ab, welcher die Wahl eines Gefässes beeinflussen muss, nämlich von der Stromdichte. Diese kann man stets beliebig vermindern, indem man die Elektrodenflächen vergrössert (wie Kohlrausch gethan hat) und den Widerstand der Elektrolytsäule gleichzeitig durch eine Verlängerung derselben vermehren. Um die Störung durch Polarisation zu vermeiden, hatte ich kleine Elektroden, ziemlich weit voneinander entfernt, d. h. ein Gefäss mit grosser Widerstandskapazität gewählt, weil die Methode es ohne weiteres erlaubt. Wegen bequemerer Verdünnung hat das Gefäss einen Rauminhalt von ca. 250 cm^3 und einen geschliffenen Glasstöpsel, welcher in ein Thermometer verlängert ist (vergl. Fig. 2). Die Thermometerskala ist nur zwischen 15^0 und 30^0 graduiert, und zwar in $^1/_{10}$-Grade von solcher Länge (ca. 1·3 mm), dass man $^1/_{100}$-Grad leicht ablesen kann. Das Thermometer wird mit einem Normalthermometer verglichen. Am unteren Ende hat das Widerstandsgefäss die Form eines senkrecht angesetzten Glasröhrchens, welches die 3 cm voneinander entfernten platinierten Platin-Elektroden von 4 mm Durchmesser enthält[2]). Das Röhrchen ist um die

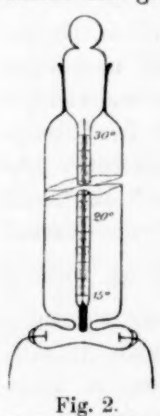


Fig. 2.

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 631 (1894).

[2]) Herr Gustav Reinhardt, Glasbläser, Hannover, Grüne Strasse 22, hat die Gefässe sehr befriedigend gemacht und ist bereit sie zu liefern.

Elektroden herum etwas erweitert, so dass Luftblasen leicht entfernt werden können. Die Verbindungsstelle zwischen Gefäss und Röhrchen ist so eingeschnürt, dass, wenn das Thermometer an seinem Platze ist, fast alle elektrischen Kraftlinien auf das Röhrchen eingeschränkt werden. $2^1/_2$ ccm der Flüssigkeit genügen, um das Gefäss ein wenig über die Einschnürung hinaus zu füllen, ein weiterer Zusatz des Elektrolyten ändert die Lage des Minimums nicht, so dass unsere Vermutung in Betreff der Einschränkung der Kraftlinien bestätigt ist: somit kann man eine hundertfältige Verdünnung der Flüssigkeit in dem Gefäss vornehmen, ohne die Widerstandskapazität des Gefässes zu ändern. Letztere wird in der gewöhnlichen Weise mit *KCl*-Lösung von bekannter Leitfähigkeit bestimmt[1]), und wegen der geschützten Lage der Elektroden bietet es keine Schwierigkeit, diese konstant zu erhalten.

Für sehr schlecht leitende Substanzen ist eine Abänderung der Form des Widerstandsgefässes vorteilhaft, indem ein Kügelchen anstatt eines Röhrchens für das Elektrodengefäss benutzt und dadurch der Widerstand verkleinert wird. Durch Anbringung einer ccm-Teilung auf dem Widerstandsgefäss kann die Manipulation bei Verdünnung sehr erleichtert werden.

Im Falle der gut leitenden Substanzen (besser etwa wie 0·1 *KCl*) dagegen habe ich ein nicht so bequemes Gefäss gebraucht, — nämlich zwei Glasröhren von ca. 3 cm Durchmesser, die mit einem Kapillarrohr verbunden sind (vergl. Figur 3). Die Elektroden (von ca. 5 mm Durchmesser) werden vermittelst der die zuleitenden Drähte umschliessenden Glasröhrchen festgehalten, diese sowohl wie das Thermometer sind in paraffinierten Korken befestigt. Eine kleine Verschiebung der Elektroden in den grossen Röhren verursacht keine merkbare Änderung der Widerstandskapazität, da der Widerstand in denselben gegen den in dem Kapillarrohr zu vernachlässigen ist.

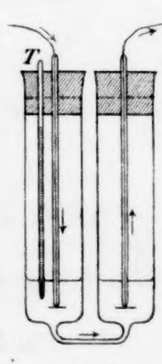


Fig. 3.

5. Das Telephon oder Elektrometer.

Das Bellsche Telephon von schwedischer Konstruktion (Ericson, Stockholm) oder das von Mix und Genest fabrizierte Dosentelephon habe ich am empfindlichsten gefunden. Mit dem Differentialtelephon

[1]) F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik (7. Aufl.) S. 304 oder Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen S. 274.

konnte ich ebensowenig wie mit dem Differentialinduktor ein scharfes Minimum bekommen, wahrscheinlich wegen Unsymmetrie in Kapazität oder Selbstinduktion.

Anstatt eines Telephons habe ich auch ein Hankelsches Elektrometer oder eine Modifikation desselben benutzt (die Beschreibung dieses findet sich in Abschnitt 9 dieser Arbeit).

4. Versuchsanordnung.

In Fig. 4 ist die Anordnung des Apparates angezeigt. DAD' ist der Verzweigungswiderstand, W und W' die zwei anderen entsprechenden Zweige der Brücke (W und W' sind Röhren von 5 mm Durchmesser, W'' und W''' von 2 mm), C sind die Kondensatoren, gezeichnet nach S. 140, dafür können auch die des Nernstschen Apparates dienen; T das Telephon, I das Induktorium, B das galvanische Element, K ein Stromwender, um AD und AD' bequem gleich zu machen. Vermittelst isolierten Hg-Näpfchen wird die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Zelle zwischen M und W im Falle der Hintereinanderschaltung, oder zwischen M und P im Falle des Nebenschlusses, eingeschaltet. Im allgemeinen sind P mit dem Induktorium verbunden, ohne Erdleitung; die Zuleitungsdrähte müssen gut isoliert sein.

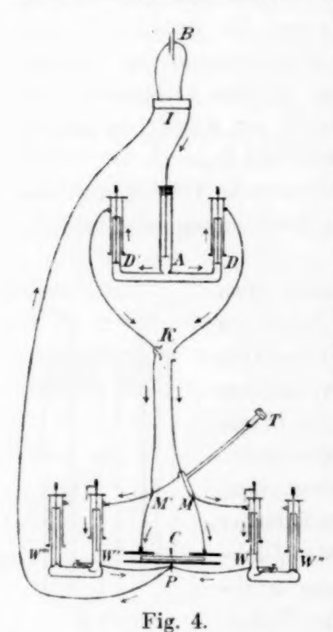


Fig. 4.

AD und AD' werden zuerst gleich gemacht; es wird x, der unbekannte Widerstand, eingeschaltet, und W' so lang gemacht, dass W hinter x geschaltet am besten wenigstens ca. 2·5 cm lang ist, gerechnet von 0 mm bis zur Elektrode. Ich habe bei kleinem x im allgemeinen zwischen 3 cm und 5 cm gewählt, weil dann der Widerstand gross genug ist, Polarisation zu vermeiden, und man gleichzeitig eine genaue Einstellung machen kann.

Mehrere Ablesungen, ohne und mit x abwechselnd, werden gemacht; für jede Gruppe von drei wird der Widerstand in Hinterschaltung

$$x_n = \frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2} - W_n \tag{5}$$

und im Nebenschluss

$$x_n = \frac{W_n\left(\frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}\right)}{W_n - \frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}} \tag{6}$$

und dementsprechend die spezifische Leitfähigkeit entweder

$$\lambda_n = \frac{k}{\frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2} - W_n} \tag{7}$$

oder

$$\lambda_n = k\,\frac{W_n - \frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}}{W_n\left(\frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}\right)}. \tag{8}$$

Hier ist k die Widerstandskapazität des Gefässes; die molekulare Leitfähigkeit ergiebt sich natürlich, wenn (7) und (8) durch die Normalität der Flüssigkeit dividiert werden. Gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit abgelesen und die nötige Korrektion angewendet, um die Leitfähigkeit bei 18° zu bekommen:

$$\lambda_{18} = \frac{\lambda_t}{1 + \alpha(t - 18^0)}, \tag{9}$$

wenn α der Temperaturkoëffizient des Elektrolyten ist.

Ich hatte sehr selten ein Bad für das Widerstandsgefäss benutzt — in der That ist wegen der zuleitenden Drähte nur das dritte Gefäss (vgl. Fig. 3) dazu geeignet: — obwohl die Störung des Minimums, die durch die dabei eingeführte elektrostatische Kapazität verursacht ist, durch den variierbaren Kondensator kompensiert werden kann. Wenn die Zimmertemperatur nicht genügend konstant oder zu niedrig war, habe ich die Zelle in ein cylindrisches Glasgefäss eingestellt und das ganze in ein grosses Wasserbad eingebracht, anstatt das Widerstandsgefäss direkt ins Wasserbad zu stellen.

Dass die Thermometerkugel mit der Flüssigkeit nicht bedeckt ist, wenn das Gefäss nur 2·5 ccm derselben enthält, ist allerdings eine Fehlerquelle, aber nicht bedeutend, weil es bei einer so kleinen Menge der Substanz nur sehr kurze Zeit dauert, ehe das ganze Zimmertemperatur erreicht hat.

Wie ich schon erwähnt habe (unter Beschreibung des Apparats 3), kommen in jeder Einstellung zwei ganz unabhängige Minima in Betracht, das eine bedeutet Gleichgewicht zwischen den Widerständen, das andere zwischen den Kapazitäten, und die Klangfarbe derselben ist ver-

schieden. Haben wir die Minima für beide und verschieben dann die Glasplatte des Kondensators von dem Kapazitätsminimum ein wenig, so wird ein Klang im Telephon eintreten, welcher reicher in Obertönen scheint, als der Ton, der durch eine Ungleichheit der Widerstände verursacht wird.

Um das Minimum genau zu finden, verfahre ich in dieser Weise. Die beiden Minima werden annähernd gefunden, darauf das Kapazitätsminimum genau bestimmt, dann drehe ich schnell die Schraube der verschiebbaren Elektrode in dem Messwiderstandsgefäss ein wenig von einer Seite des Minimumpunktes zur anderen und wähle als Nullpunkt die Mitte zwischen $+\Delta W$ und $-\Delta W$, wenn die zwei Töne, welche durch die kleinen Verschiebungen $+\Delta W$ und $-\Delta W$ hervorgerufen sind, von gleicher aber kleiner Intensität sind.

Die Kalibrierung des Messwiderstandsrohres wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Gefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit wurde mit einer solchen Konzentration der Mannit-Borsäure-Lösung gefüllt, dass der Widerstand durchschnittlich gleich einer in Schraubenumdrehungen gemessenen Länge von 6—7 mm der Messwiderstandssäule war. Dieser konstante Widerstand, der im folgenden durch x bezeichnet wird, wurde durch Substitution durch die ganze Länge der Messsäule bestimmt, so dass das Rohr direkt in Widerstandsverhältnissen kalibriert wurde. Die verschiebbare Elektrode in W (oder W'', vergl. Figur 4) wurde genau auf 0 mm gestellt und x dahinter eingeschaltet. Dann wurde der Widerstand W' (vgl. Fig. 4) gleich $O + x$ gemacht, x ausgeschaltet und das Gleichgewicht durch Verschiebung der Elektrode in W wieder hergestellt, ohne W' zu ändern. Die Länge dieser Widerstandssäule W von 0 mm bis zum Punkte des Gleichgewichts zwischen W' und W ohne x sei L_1, das ist $x = L_1 - 0 = x_1$. Für eine genaue Kalibrierung wurde dann die Elektrode in W ein kleines Stück zurückgeschoben bis zu einem etwas vor L_1 liegenden Punkte L_2; dann wurde x hinter L_2 eingeschaltet, W' ins Gleichgewicht durch weitere Verschiebung der Elektrode gebracht, x ausgeschaltet und durch Verschieben der Elektrode in W das Gleichgewicht wieder hergestellt, dadurch wurde der Punkt L_3 gefunden, und es war nun $x = L_3 - L_2 = x_2$.

Durch solch successives Verschieben findet man die Werte von x in verschiedenen Teilen der Röhre von unten bis oben. Fig. 5 wird dies deutlich machen. Durch die Punkte, welche durch die Längen O, $L_2, L_4, \ldots L_{2(n-1)}$ als Abscissen und die entsprechenden Längen, $x_1, x_2, \ldots x_n$ als Ordinaten bestimmt werden, zieht man eine stetige Kurve, welche nun die folgende Eigenschaft hat. Man konstruiere ein recht-

winklig gleichschenkliges Dreieck, dessen eine Kathete durch irgend eine Ordinate der Kurve gegeben ist; die in der Abscissenaxe liegende andere Kathete liefert dann immer ein Stück der Messröhre, dessen Widerstand $= x$ ist. Diese Bemerkung führt nun leicht zu der Bestimmung von Abschnitten der Messröhre, denen die Widerstände x, $2x$, $3x \ldots nx$ entsprechen. Zunächst ist der Widerstand

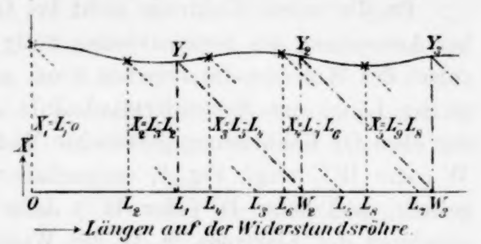


Fig. 5.

von $O - L_1$ unmittelbar gleich x. Ziehen wir nun durch L_1 die Ordinate Y_1 der Kurve, so erhalten wir den Punkt W_2, indem wir $L_1 W_2 = Y_1$ machen. Zufolge der gemachten Bemerkung ist dann der Widerstand von $L_1 - W_2 = x$, somit der Widerstand von $O - W_2 = 2x$. Nun errichten wir in W_2 die Ordinate Y_2, machen $W_2 W_3 = Y_2$; der Widerstand $W_2 - W_3$ ist dann wieder $= x$, der von $O - W_3 = 3x$ etc.

Nehmen wir den Mittelwert von $x_1, x_2 \ldots x_n = x$ als wahre Widerstandslänge an, so werden die Korrektionen für die Punkte O, L_1, W_2, W_3 mit den Abscissen 0, x_1, $x_1 + Y_1$, $x_1 + Y_1 + Y_2 \ldots$ durch ihre Abweichungen von x, $2x$, $3x$, $\ldots nx$ gegeben.

Die Korrektion ist daher beim Punkt

$$\begin{aligned}
0\,\text{mm} &= 0\,\text{mm},\\
x_1\,\text{mm} &= x - x_1\,\text{mm},\\
x_1 + Y_1 &= 2x - (x_1 + Y_1),\\
x_1 + Y_1 + Y_2 &= 3x - (x_1 + Y_1 + Y_2),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
x_1 + Y_1 + \ldots Y_{n-1} &= nx - (x_1 + Y_1 + \ldots Y_{n-1}).
\end{aligned}$$

Nun würde eine Kurve mit den Abscissen

$$0,\ x_1,\ x_1 + Y_1,\ x_1 + Y_1 + Y_2,\ \ldots$$

und den entsprechenden Korrektionen, nämlich

$$0,\ x - x_1,\ 2x - (x_1 + Y_1),\ 3x - (x_1 + Y_1 + Y_2)\ \ldots$$

als Ordinaten gezeichnet; davon ist die Korrektion für eine beliebige Länge der Widerstandssäule direkt abzulesen. In der von mir benutzten Röhre ist die Maximumkorrektion 0·25 mm.

Die Röhre W' (oder W''') kann zur gleichen Zeit kalibriert werden, wenn die Länge bei jeder Einstellung abgelesen wird. Die Korrektionen werden in derselben Weise wie für W (oder W'') gefunden. Aber im

allgemeinen ist es unnötig, da wir W' (oder W''') nicht als Messwiderstand benutzen.

Da die untere Elektrode nicht bei 0 mm eingeschmolzen ist, ist es bei Anwendung des Nebenschlusses nötig zu wissen, welches das Äquivalent des Widerstandes zwischen 0 mm und der Elektrode, $\mathfrak{w}$, in korrigierter Länge der Messwiderstandssäule ist. Für diesen Zweck wurde der eben für Kalibrierung gebrauchte Widerstand x, anstatt des Zweiges W (oder W'', vergl. Fig. 4) eingeschaltet, und das Gleichgewicht hergestellt, und dann W (oder W'') dafür substituiert und durch Verschiebung der Elektrode in W der Widerstand in demselben $= x$ gemacht. Selbstverständlich muss $x \geqq \mathfrak{w}$, besser $> \mathfrak{w}$, sein. Diese Länge $\mathfrak{w}$ muss zu der korrigierten Ablesung der Messwiderstandslänge im Falle der Nebenschaltung des unbekannten Widerstandes immer addiert werden, so dass die W_8 in Formeln (4), (6) und (8) den korrigierten Längen $+ \mathfrak{w}$ entsprechen.

Der Schraubengang der verschiebbaren Elektrode in mm wird am einfachsten bestimmt, indem die Schraubenumdrehungen für eine z. B. 20 mm Verschiebung mehrere Mal gezählt werden.

Die Reinigung des Gefässes für die zu untersuchende Flüssigkeit bietet keine besondere Schwierigkeit. Das mehrmalige Ausspülen mit reinem Wasser genügt im allgemeinen, oder das Auskochen mit reinem Wasserdampf, welcher in das Elektrodengefäss durch ein Glasröhrchen eingeleitet wird. Die kleine Absorptionsfläche der Elektroden ist natürlich vorteilhaft, da der Fehler wegen der Auflösung der auf den Elektroden absorbierten Substanzen dadurch sehr verkleinert wird. Es ist aber häufig sehr wertvoll, eine kleine Menge der Substanz für eine Leitfähigkeitsbestimmung zu brauchen.

Ich hatte im allgemeinen mit der konzentrierten Lösung angefangen und die successiven Verdünnungen vermittelst genauer Pipetten ausgeführt und durch tüchtiges Umschütteln in dem geschlossenen Gefäss die vollständige Homogenität der Lösung bewirkt.

5. Fehlerquellen.

Polarisation. Die Störung des Telephonminimums kommt bei kleinen selbstinduktionsfreien Flüssigkeitswiderständen hauptsächlich von Polarisation. Die Abweichung des Minimums vom wahren Nullpunkt ist nach M. Wien[1]) umgekehrt proportional dem Produkt der Quadrate

---

[1]) Wied. Ann. **47**, 627 (1892).

der Schwingungszahl des Wechselstromes, der Kapazität der Elektroden in der Flüssigkeitszelle und des Widerstandes in derselben. *Kohlrausch* hat nachgewiesen[1]), dass, wenn das Produkt aus Elektrodenfläche und Widerstand der Flüssigkeit 250 Ohm ccm erreicht, der Fehler der Einstellung wegen Polarisation nicht über 1% betragen kann. In allen von mir gebrauchten Widerstandsgefässen und Widerstandssäulen ist das Produkt aus Elektrodenfläche und Widerstand *weit über dieser Grenze.*

Da die elektrostatischen Kapazitäten aller dieser Flüssigkeitszellen sehr klein sind und die Widerstände selbstinduktionsfrei, ist es möglich, eine *hohe Schwingungszahl* anzuwenden und dadurch die Polarisation sehr erheblich zu vermindern. Auch die Widerstände können wir beliebig gross wählen. Daher ist bei unserer Methode infolge hoher Schwingungszahl des Wechselstromes und grossen Widerstandes der Flüssigkeitszellen keine Störung durch Polarisation bemerkbar. Natürlich sind die Elektroden zu platinieren[2]). Die Thatsache der Existenz eines sauberen und scharfen Minimums ist ein genügender Beweis, dass entweder die Störungen durch die gleichartigen Widerstände sich gegenseitig kompensieren, oder die Störungen überhaupt nicht vorhanden sind, — was für das Resultat gleichbedeutend ist.

Eine Änderung in der Leitfähigkeit der Messwiderstandssäule, in welcher durch Substitution die relative Leitfähigkeit der verschiedenen Substanzen bestimmt wird, ist eine mögliche Fehlerquelle. Man eliminiert sie sehr einfach, indem man von Zeit zu Zeit die Kapazität des benutzten Widerstandsgefässes neu bestimmt. Obgleich ich eine Änderung nicht ausserhalb der Versuchsfehlergrenzen gefunden habe, habe ich doch von Zeit zu Zeit, etwa nach je einmonatlichem Gebrauch, die Lösung erneuert.

Es ist besser, den Strom nicht sehr lange durch die Elektrolyten fliessen zu lassen, und wenn die Verschiebung der Elektrode in ziemlich vielen Schraubenumdrehungen gemessen wird, so habe ich, nach der ersten Einstellung, den Stromkreis nur für den letzten Teil der Verschiebung wieder geschlossen.

Die Frage, ob ein prinzipieller Fehler in Bestimmungen von Widerständen im Nebenschluss wegen der Verschiedenheit in der Strominten-

---

[1]) Wied. Ann. **49,** 255 (1893).

[2]) Die hierbei absorbierten Gase können durch Auskochen oder durch die einige Zeit fortdauernde Elektrolyse des Wassers mit einem Wechselstrom entfernt werden, wenn diese Vorsichtsmassregel nötig ist.

sität vorhanden ist, scheint von Versuch und Theorie verneint zu werden. So gab z. B. eine Bestimmung des Widerstandes derselben Substanz in korrigierten Längen der Messwiderstandssäule im Nebenschluss 97·63 mm, und hintereinander 97·88 mm, eine Differenz von 0·26 %, und andere Versuche gaben ähnliche Zahlen.

Die Frage nach der Genauigkeit der Einstellungen wird am besten durch die Betrachtung einiger Messungen beantwortet. In den folgenden Tabellen sind unter *W* die unkorrigierten Längenablesungen auf der Messwiderstandssäule angeführt. Die zweite Kolumne enthält die Ablesungen von der Trommelteilung zusammen mit den gezählten ganzen Schraubenumdrehungen abwechselnd mit dem unbekannten Widerstand und ohne denselben. Die dritte enthält die Differenzen derselben, d. h.

W in mm	Schrauben-Umdrehungen	Differenz	Temperatur der Flüssigkeit
	0·05-normale *KCl*-Lösung.		
250	0·46		18·25°
	0·99	0·545	
	0·45		
	0·99	0·540	
	0·45		
	1·00	0·545	
	0·46	0·543	18·25
	Mannit-Borsäure-Normallösung.		
24·0	1·57		18·0
	0·318	1·250	
	1·565		
	0·310	1·244	
	1·543		
	0·280	1·263	
	1·543		
	0·287	1·254	
	1·540		
	0·282	1·258	
	1·540	1·254	18·0
	0·001-norm. *KCl*-Lösung.		
25·5	25·56		18·0
	0·42	25·04	
	25·37		
	0·41	24·95	
	25·37		
	0·41	24·94	
	25·35		
	0·41	24·94	
	25·36		
	0·44	24·93	
	25·37	24·96	18·0

die Widerstände der im Widerstandsgefäss befindlichen Flüssigkeiten in Längen der Messwiderstandssäule (in Schraubenumdrehungen) ausgedrückt. Um die Differenzen in Millimetern auszudrücken, sind sie mit der Schraubenganghöhe (in Millimetern) zu multiplizieren.

Diese Messungen wurden in dem zweiten Widerstandsgefäss (mit Kügelchen, vgl. 4 unter Beschreibung des Apparates) gemacht, welches für schlechtleitende Substanzen besser geeignet ist, aber diese Tabelle ist hier gegeben, um zu zeigen, dass selbst verhältnismässig kleine Widerstandsunterschiede mit genügender Genauigkeit abgelesen werden können.

6. Messungen.

In Tabelle 1 sind die Molekularleitfähigkeiten für verschiedene Konzentrationen der Essigsäure gegeben und daraus der Ostwaldsche Dissociationskoëffizient berechnet.

Tabelle 1.

Essigsäure (CH_3COOH) bei 18° ($\lambda_\infty = 3300 \times 10^{-8}$).

Normalität	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	$10^4 K = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}} \cdot \frac{1}{v}$
0·1002	43·76	0·01326	0·179
0·0501	62·18	0·01884	0·181
0·0334	76·06	0·02305	0·182
0·0167	105·9	0·03208	0·178
0·00835	148·9	0·04512	0·178
			0·1796

Die Methode ist also für die Bestimmung von Affinitätsgrössen durchaus brauchbar, ein für die Praxis des chemischen Laboratoriums nicht unwichtiges Resultat.

In Tabelle 2, 3, 4a und b ist unter Kolumne 1 die Normalität der Lösung, unter 2 die Widerstände in mm-Längen der Messsäule unter Berücksichtigung der Kalibrierungs- und Temperaturkorrektionen, unter 3 die entsprechende Molekularleitfähigkeit (die Leitfähigkeit des Wassers ist abgezogen unter der Annahme, dass das Leitungsvermögen des Wassers in der Lösung gleich dem des Wassers allein ist), unter 4 Kohlrausch-Werte für dieselben (aus seinen Tabellen interpoliert), unter 5 stehen die Differenzen in Prozenten der Kohlrauschschen Werte ausgedrückt.

Für $^1/_2\, H_2SO_4$ sind die Bedingungen (in diesem Widerstandsgefäss) äusserst ungünstig, da sehr kleine Längen in Betracht kommen.

1. Normalität	2. W_{18^0} in mm	3. $\lambda_v \times 10^8$	4. Nach Kohlrausch	5. Differenz
		Tabelle 2. $^1/_2 H_2SO_4$ bei 18°.		
0·1322	0·2338	2120	2069	+ 2·5 %
0·0661	0·4354	2274	2260	+ 0·62
0·0264	0·5251	2477	2576	— 3·8
0·0132	1·800	2751	2800	— 1·75
0·0066	3·331	2980	2979	+ 0·03
0·0033	6·327	3121	3160	— 1·23
		Tabelle 3. HNO_3.		
0·50	2·5	3009	2991	+ 0·6 %
0·25	4·85	3103	3121	— 0·58
0·125	9·40	3201	3201	0·0
0·0625	18·40	3270	3261	+ 0·28
		Tabelle 4a. KCl-Lösung.		
0·01	0·6519	1147	1147	0 %
0·005	1·198	1177	1168	+ 0·8
0·0025	2·367	1189	1182	+ 0·6
0·00125	4·710	1187	1191	— 0·3
0·00063	9·179	1203	1199	+ 0·3
		Tabelle 4b. KCl-Lösung (in einem anderen Gefäss).		
0·100	4·92	1053	1047	+ 0·57%
0·050	9·70	1068	1083	— 1·4
0·0333	14·17	1097	1103	— 0·54
0·0250	18·80	1102	1117	— 1·3
0·0167	27·56	1128	1134	— 0·53
0·0125	36·13	1147	1142	+ 0·44
0·00833	53·25	1167	1153	+ 1·2
0·00625	69·52	1192	1161	+ 2·7

Um die Resultate nach der Kohlrauschschen und dieser Methode unmittelbar zu vergleichen, gebrauchte ich ein Widerstandsgefäss, in welchem der Widerstand derselben Flüssigkeit nach beiden Methoden bestimmt werden könnte. Ein solches Gefäss besteht aus zwei grossen Röhren, welche vermittelst eines Kapillarrohres kommunizieren und deren Durchmesser ca. 5 cm ist. In der einen Röhre sind zwei platinierte Elektroden, jede von einer 12 cm²-Oberfläche, welche vermittelst Schmelzglas in konstanter Entfernung (ca. 1 cm) voneinander gehalten werden, deren Zuleitungsdrähte, in Glasröhrchen geschlossen, in dem Hartgummideckel befestigt sind. Für die Beobachtung nach unserer Methode sind zwei platinierte Platin-Elektroden von ca. 7 mm Durchmesser ein wenig über den beiden Mündungen des Kapillarrohres eingeschmolzen.

Wenn das Gefäss immer bis zu demselben Punkte gefüllt war, so blieb natürlich die Widerstandskapazität des Gefässes konstant. Die zwei grossen Elektroden, die Kohlrauschsche Zelle, wurden in der Wheatstoneschen Brückenanordnung mit einem Widerstandskasten und 1 m langem Brückendraht eingeschaltet. Die zwei kleinen Elektroden wurden mit dem Zweig *W* (vgl. Fig. 4) in der Wheatstoneschen Brückenanordnung von Elektrolyten, nach unserer Methode, eingeschaltet. Die Apparate für die zwei Methoden hatten nur die Flüssigkeit in Gemeinschaft. In Kolumne I der folgenden Tabelle stehen die Widerstände nach der Kohlrauschschen Methode, unter II die Widerstände nach der unsrigen in Längen der Widerstandssäule ausgedrückt, unter III das Verhältnis zwischen II und I.

Resultate.

I.	II.	III.
Oxalsäure ca. $^1/_8$-norm. Lösung		
4·69 Ohm	6·701 mm	1·429
ca. $^1/_{20}$-norm. *KCl*-Lösung.		
22·92	33·06	1·442
ca. $^1/_{40}$-norm. *KCl*-Lösung.		
39·68	57·39	1·446
Normale *KCl*-Lösung.		
1·273	1·788	1·405
Destilliertes Wasser.		
3993	5248	(1·315)

Mit dem kleinsten und grössten Widerstande war das Minimum bei der Kohlrauschschen Methode nicht gut. Unsere Methode hingegen lieferte auch in diesen extremen Fällen ein brauchbares Minimum, darin dürfte ein praktischer Fortschritt liegen. Der Brückendraht hätte länger sein und ein Kondensator eingeschaltet werden müssen, um die günstigsten Bedingungen der Kohlrauschschen Methode zu haben, trotzdem ist die Übereinstimmung ziemlich gut, wie die Konstanz der unter Kolumne III tabellierten Verhältniszahlen beweist. Das gewöhnliche destillierte Wasser verändert sich zu schnell, so dass eine genaue Übereinstimmung hier kaum zu erwarten war.

7. Leitfähigkeit des benutzten Wassers.

Das Wasser, welches für die Verdünnung der Elektrolyte benutzt wurde, war das beste Destillat von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Kupfergefässes mit silbernem Kühler.

Zum Beweis der Möglichkeit, nach unserer Methode die Leitfähigkeit des reinen Wassers zu bestimmen mit Hilfe unplatinierter Platindraht- oder Platinblechelektroden von sehr kleiner blanker Oberfläche, wurde die Kohlrauschsche Methode zur Darstellung des reinen Wassers versucht. Das Verfahren der Vorbereitung und der Reinigung des Wassers entsprach dem von Kohlrausch und Heydweiller[1]), mit der Abänderung des Apparates jedoch, dass eine kleine Verlängerung des Rohres (von 1—2 cm^3 Inhalt) mit blanken, parallel eingeschmolzenen Platindraht-Elektroden anstatt des mit grossen Elektroden versehenen Widerstandsgefässes von Kohlrausch benutzt und die Reinigung mittels successiven Ausfrierens angestrebt wurde. Es wurde ferner weder Galvanometer noch konstanter Strom angewendet, sondern unsere oben beschriebene Methode in unveränderter Form. Die Schwierigkeiten, welche später sich geltend machten, rührten nicht von der Methode der Leitfähigkeitsbestimmung her — da diese befriedigend war —, sondern von einer ganz anderen Quelle. Das Widerstandsgefäss wurde während des Ausfrierens direkt in die Kältemischung eingetaucht. Bald aber zeigte sich anstatt einer Vergrösserung des Widerstandes des Wassers mit dem weiteren Ausfrieren eine starke Verminderung desselben, welche durch das spurenweise Eindringen der $NaCl$ enthaltenden Kältemischung um die Elektroden herum verursacht wurde, obgleich das Gefäss luftdicht hielt. Die Gegenwart von Spuren von $NaCl$ im Wasser wurde später vermittelst $AgNO_3$ nachgewiesen. Offenbar darf also die Einschmelzungsstelle der Elektroden nicht in direkter Berührung mit der Kältemischung sein. Da es hier nur darauf ankam, nachzuweisen, dass unsere Methode für die Leitfähigkeitsbestimmung reinen Wassers vollständig anwendbar ist, wurden weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

Fig. 6.

8. Versuche bei der kritischen Temperatur.

Einige orientierende Versuche wurden bei der kritischen Temperatur angestellt, mehr in der Absicht, die vielseitige Anwendbarkeit der Methode darzustellen, als Präzisionsbestimmungen zu machen. Unsere Methode gestattet ein einfaches Glasröhrchen (5—6 mm im Durchmesser und ca. 10 cm lang) mit kleinen eingeschmolzenen platinierten Elektroden (von 3 bis 4 mm Durchmesser) als Widerstandsgefäss für diesen Versuch zu benutzen (Fig. 6). Das Röhrchen wurde zu einem Drittel

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 317 (1894).

mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und dann zugeschmolzen. Ist es nötig oder vorteilhaft, die Luft aus dem Gefäss zu entfernen, so wurde sie entweder durch den Dampf der Flüssigkeit ausgetrieben, oder das Rohr wurde mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Auspumpen an einer vorher verengten Stelle zugeschmolzen. Ich hatte auch für flüchtige Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung beim Auspumpen oder bei der Temperatur, welche nötig war, das Glas zuzuschmelzen, verändert wird, versucht, eine kleine Glasflasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel und an der Seite eingeschmolzenen Elektroden als Widerstandsgefäss zu gebrauchen. Der Stöpsel wurde mittels einer starken mit Schraube versehenen Messingklemme, welche die ganze Flasche einklammert, festgehalten. Leider aber war diese bequeme Einrichtung bei höherer Temperatur nicht genügend dicht, da allmählich Dampf entwich.

Versuchsanordnung.

Ein grosses Reagenzglas (ca. 40 cm lang und von 5—6 cm Durchmesser) wurde mit flüssigem Paraffin gefüllt; das Widerstandsgefäss, das Thermometer und ein Glasrührer wurden durch den Kork festgehalten, das erste vermittelst der gut isolierten Zuleitungsdrähte. Der Rührer konnte von einiger Entfernung aus mittels einer Schnur in konstanter Bewegung erhalten werden. Ein paar Glasperlen am Boden des Gefässes verhinderten das heftige Kochen des Paraffins. Das Thermometer und Widerstandsgefäss wurden mit einem Fernrohr aus zwei bis drei Meter Entfernung beobachtet. Als Schutz im Falle einer Explosion wurde das Widerstandsrohr in eisernes Drahtnetz fest eingewickelt. Diese Vorsicht konnte aber doch einmal unglücklicherweise eine sehr heftige Explosion nicht verhindern. In der Folge hängte ich darum das Röhrchen in ein Stück eisernen Gasleitungsrohres, welches unten geschlossen war und oben aus dem Reagenzrohr hinausreichte. Aber diese Sicherheitsanordnung hatte grosse Nachteile, nämlich, dass die Vorgänge im Widerstandsgefäss nicht sichtbar waren und die Temperatur des Elektrolyten immer weit hinter der des Bades zurückblieb und nicht genau erkennbar war. Es würde wahrscheinlich vorteilhafter sein, ein Dampfbad einer bei passender Temperatur siedenden Flüssigkeit zu benutzen, den Dampf vermittelst eines Rückflusskühlers zu kondensieren, das Reagenzrohr und Widerstandsgefäss (ohne eisernes Rohr) beide mit eisernem Drahtnetz fest einzuwickeln, und das Thermometer vor dem Stoss im Falle der Explosion des Röhrchens zu schirmen.

Resultate.

Eine ca. 0·9-norm. Lösung von *HCl* in Äther wurde untersucht und zwar im Nebenschluss. Kolumne I enthält die Temperatur des Bades und II die in Schraubenumdrehungen ausgedrückten Längen auf der Messwiderstandssäule, welche den Widerstandsunterschieden mit der neben eingeschalteten Flüssigkeit und ohne dieselbe entsprechen, III die entsprechenden Widerstände der Flüssigkeit in Längen der Widerstandssäule.

I.	II.	III.	
20°	22.64 mm	641 mm	
57	9·90	1373	
67	7·59	1767	
78·7	5·87	2270	
86	4·57	2884	
98·5	3·66	3586	
109	2·41	5444	
125	1·75	7353	
138	1·12	11463	
148	0·70	18334	
177	0·60	21390	
197	0·53	24180	Kritische Erscheinung.
140	0·59	21740	
119	1·16	11120	
94	2·46	5267	
88	3·02	4316	
61·5	6·31	2102	
35	11·40	1197	
18	18·73	758	
16	20·24	708	
18·5	25·64	575	Nächsten Morgen beobachtet.

Das Paraffinbad war ziemlich schnell erwärmt und abgekühlt, daher dürfen wir nicht die Widerstände bei derselben Temperatur des Bades mit ab- und zunehmender Temperatur vergleichen, weil die Flüssigkeit im Röhrchen (im Drahtnetz eingewickelt) nicht so schnell den Temperaturänderungen folgen konnte. Unser Zweck war nur, den Gang der Leitfähigkeitsänderung zu beobachten, und daher wurden keine Massregeln für eine exaktere Bestimmung der Temperatur und des Druckes getroffen. Aus den Resultaten ersehen wir einen stetigen Zuwachs des Widerstandes mit der Temperatur. Auch der Dampf, wenn die Flüssigkeit vollständig in solchen verwandelt, leitet, in der That hat er ca. $^1/_{38}$ der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur am Anfang des Versuches. Zweimal und in verschiedenen Röhren habe ich diesen Gang der Leitfähigkeitsänderung in dieser *HCl*-ätherischen Lösung beobachtet. Die Dielektrizitätskonstante des Äthers nimmt bei

hoher Temperatur stark ab, und wir finden eine entsprechende starke Abnahme des Dissociationsgrades, d. h. der galvanischen Leitfähigkeit, — eine gute Übereinstimmung mit der von Nernst (diese Zeitschr. **13**, 531. 1894) kürzlich geäusserten Vermutung.

Trichloressigsäure in Äther wurde untersucht, aber die kritische Temperatur wurde nicht erreicht. Alle Versuche zeigten eine Verminderung in dem Widerstand von Zimmertemperatur bis zu ca. 75°, dann schnell steigenden Widerstand, und in der Nähe von 90° eine Gasentwickelung, welche mit sehr auffallender Widerstandssteigerung begleitet war, die nicht etwa von Gasblasen um die Elektroden herrührte. Von diesem Punkte an zeigte sich eine regelmässige und kleine Steigerung mit zunehmender Temperatur (bis 220°); mit abnehmender Temperatur wurde nie der frühere Wert bei Zimmertemperatur erreicht, sondern ein sehr viel höherer. Diese Erscheinungen deuten wahrscheinlich eine chemische Zersetzung bei ca. 90° der Trichloressigsäure in Kohlensäure und Chloroform an.

Eine wässerige Lösung von KCl dagegen zeigte eine stetige regelmässige Verminderung des Widerstandes bis 237° (weiter wurde die Lösung nicht erwärmt), und mit abnehmender Temperatur stieg der Widerstand wieder, aber nicht so hoch wie am Anfang, wahrscheinlich wegen des aufgelösten Glases. (Es wurde böhmisches Glas für diese Gefässe benutzt.)

Für eine exakte Bestimmung bei der kritischen Temperatur muss natürlich nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck kontrollierbar sein, und wenn die Leitfähigkeit gleichzeitig mit einem so einfachen Gefäss bestimmbar ist, erscheint es möglich, eine weitere Kenntnis von dem elektrischen und chemischen Verhalten der Elektrolyte unter diesen abnormen Zuständen verhältnismässig leicht zu gewinnen.

9. Einige Versuche mit dem Hankelschen Elektrometer.

Es wurde schliesslich eine von der bisherigen wesentlich verschiedene und, wie ich glaube, ganz neue Schaltungsweise erprobt, die auf Anwendung eines Elektrometers als Messinstrument beruht. Das Hankelsche Elektrometer eignet sich dazu am besten wegen seiner Einfachheit, Empfindlichkeit und kleinen Kapazität. Es war möglich einen vollständigen Vergleich der Versuche mit beiden Messinstrumenten zu machen, indem entweder das Telephon oder das Elektrometer abwechselnd zwischen MM' (vergl. Fig. 4, S. 142) eingeschaltet werden konnte. Die eine Elektrometerplatte wurde mit M, die andere mit M' ver-

bunden, und das Goldblatt mit dem Leitungsdraht zwischen dem Induktionsapparat und der Mittelelektrode A in dem Verzweigungswiderstand. Offenbar bleibt das Goldblatt nur in Ruhe, wenn die vier Widerstände in Gleichgewicht sind, und eine Vergrösserung oder Verkleinerung des Widerstandes in einem Zweig der Brücke bringt einen Ausschlag nach der einen oder anderen Seite hervor. In dieser Weise wurde die Leitfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten vermittelst beider Instrumente bestimmt und zwar mit überraschender Übereinstimmung (vgl. Tab.), wenn man die Schwierigkeiten des Verfahrens mit dem Elektrometer in Betracht zieht. Um die maximale Empfindlichkeit desselben zu erreichen, müssen die zwei Platten sehr nahe dem Goldblatt angebracht werden, und damit kein Ausschlag des Blattes stattfindet, wenn M und M' dasselbe Potential haben, muss das Blatt vollkommen parallel und symmetrisch zwischen den Platten hängen. Diese Bedingung ist sehr schwer zu erreichen, weil man nur mit der grössten Sorgfalt ein ca. 5×75 mm vollkommen eben hängendes Goldblatt im Elektrometer anbringen kann. Wenn aber auch die richtige Stellung des Blattes erreicht ist, so geht sie sofort verloren bei der ersten Berührung des Blattes mit einer Platte — ein solcher Ausschlag ist bei der kleinen Entfernung derselben sehr schwer zu vermeiden. Es ist möglich eine Messung zu machen, wenn das Goldblatt bei Gleichgewicht in der Brücke nur in sehr schwacher Bewegung sich befindet, und wenn ein bestimmter Punkt des Blattes im Gesichtsfeld des Mikroskops in Ruhe ist. Dann werden die Platten so nahe dem Blatt gebracht, dass eine ca. $^1/_{10}$-prozentische Änderung des Widerstandes W einen bemerkbaren Ausschlag giebt.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers wird mit einer grösseren elektromotorischen Kraft gesteigert, und daher hatte ich einen etwas grösseren Induktionsapparat (einen mit Neefschem Hammer-Unterbrecher) für die Bestimmungen mit dem Elektrometer benutzt. Das Gleichgewicht in der Brücke war gewöhnlich mit dem Telephon zuerst annähernd gefunden, dann war die zeitraubende Einstellung der Elektrometerplatten nicht jedesmal nötig.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate meiner Beobachtungen enthalten. Da der absolute Wert hier kein Interesse bietet, so sind nur die Längen der Widerstandssäulen angegeben, welche gleich den Widerständen der verschiedenen Substanzen sind.

Wie ersichtlich, sind diese Elektrolyten nicht alle in demselben Gefäss untersucht worden, die besser leitenden befanden sich in Gefässen ähnlich dem in Fig. 3 (vergl. Widerstandsgefässe) mit verschiedenen und längeren Kapillarröhren. Der Grund dafür war, dass es

nicht leicht war, dieselbe Empfindlichkeit im Telephon und Elektrometer für kleine zu vergleichende Längen zu erreichen.

Resultate.

Mit Telephon Längen in mm		Mit Elektrometer Längen in mm		Differenz	% Diff.
ca. $^1/_{110}$-norm. Lösung von *KCl*.					
11·08 11·15	11·12	11·28 11·23	11·26	+ 0·14 mm	1·2%
Destilliertes Wasser.					
32·75 32·45	32·60	32·85 32·55	32·70	+ 0·10	0·30
Alkohol.					
208·2 203·9	206·0	207·3 204·1	205·7	− 0·3	0·15
H_2SO_4 von Maximumleitfähigkeit.					
7·93 7·97	7·95	7·93 8·00	7·96	+ 0·01	0·13
Mannit-Borsäure Lösung.					
30·3 30·4 30·4	30·37	30·3 30·35	30·32	− 0·05	0·16
Verdünnte Essigsäure.					
12·7 12·5 12·5	12·6	12·6 12·2	12·4	− 0·2	1·6

Nach dieser Erfahrung mit den eben angedeuteten Schwierigkeiten hatte ich eine Modifikation des Elektrometers eingeführt, welche für diesen Zweck grosse Vorteile besitzt. Sie besteht hauptsächlich aus der Substitution eines sehr feinen versilberten Quarzfadens[1]) für das Goldblatt und die Verschiebung der kleinen runden Platten vermittelst Schrauben mit isolierten Knöpfen, so dass die Stellung der geladenen Platten ohne Entladung geändert werden kann. Die Linie des Fadens wird nach Berührung mit einer Platte nicht geändert, und er geht in dieselbe Ruhelage nach Entladung zurück, vorausgesetzt, dass die Ebene des Elektrometers dieselbe bleibt. Es ist leicht, ihn symmetrisch zwischen den Platten und sehr nahe denselben zu stellen, ein scharfes Bild im Mikroskop zu erhalten, und zugleich die Empfindlichkeit zu vergrössern. Einen Begriff der Empfindlichkeit giebt der folgende Versuch.

Die Platten waren durch einen variierbaren Widerstand und einen Stromwender mit den Polen eines galvanischen Elementes verbunden,

[1]) Himstedt, Wied. Ann. **50**, 752 (1893).

und der Quarzfaden mit einem Pol einer Zambonischen Säule, oder besser, einer Reihe von Clarkschen Elementen — ich hatte neunzig benutzt, aber natürlich je mehr, je besser. In dieser Anordnung war die Summe der Ausschläge mit kommutiertem Strom für einen Bruchteil der Klemmspannung des Elementes von solcher Grösse, dass 1 Volt 200 Okularmikrometer-Skalenteile geben würde. Es konnte also eine Potentialdifferenz von $^1/_{2000}$ Volt zwischen den Platten schon einen bemerkbaren Ausschlag geben, da ein Zehntel eines Skalenteiles mit diesem feinen Faden leicht abzulesen ist. Zweifellos lässt sich auf diesem Wege die Empfindlichkeit noch weiter steigern.

Als Messinstrument in der Wheatstoneschen Brücke sollte ein solches Elektrometer eigentlich empfindlicher wie ein Telephon sein, da, wenn der Widerstand in einem Zweig von $W - \Delta W$ zu $W + \Delta W$ (W der Wert für Gleichgewicht) geändert ist, die Lage des Fadens demgemäss stetig von rechts nach links, oder umgekehrt, sich ändert. Oder innerhalb enger Grenzen ist der Ausschlag eine lineare Funktion der Potentialdifferenz oder Widerstandsdifferenz, während die Intensität des Telephontones zwischen diesen Grenzen durch eine Kurve zweiten Grades, welche die Widerstandsaxe als Tangente hat, repräsentiert werden kann. Darin liegt zweifellos eine gewisse Überlegenheit des Elektrometers gegenüber dem Telephon[1]).

Die in vorstehenden Kapiteln beschriebenen Versuche dürften somit zur Genüge die gute Anwendbarkeit und mancherlei Vorzüge der geschilderten Methode der Leitfähigkeitsbestimmung darlegen. Es sei noch betont, dass der von Herrn Mechaniker Apel in Göttingen gelieferte Apparat zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten unmittelbar auch zur Messung nach der hier beschriebenen Methode brauchbar ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Nernst, dessen freundlicher Unterstützung ich mich bei Ausführung dieser Arbeit stets zu erfreuen hatte, meinen wärmsten Dank auszudrücken.

[1]) Es ist vorherzusehen, dass obige Methode bei sehr schlecht leitenden Substanzen fehlerhaft wird, indem hier die dielektrische Leitung der elektrischen Oscillationen neben der galvanischen einen merkbaren Betrag gewinnt.

Ueber rotes und gelbes Quecksilberoxyd.

Nach Versuchen von **Thor Mark** mitgeteilt

von

W. Ostwald.

Man erhält bekanntlich das Quecksilberoxyd, je nachdem man es auf trockenem oder nassem Wege herstellt, in zwei verschieden aussehenden Gestalten, als rotes und gelbes oder gelbrotes Oxyd. Vor kurzer Zeit hat R. Varet[1]) gefunden, dass beide Formen die gleiche Bildungswärme haben, da sie beim Auflösen in Blausäure die gleiche Wärmeentwicklung geben. Wenn die beiden Arten des Oxyds, wie Varet annimmt, wirklich „isomer" wären, so würde dieser Fall das erste Beispiel dafür sein, dass zwei isomere, nicht identische Verbindungen gleichen Energieinhalt besitzen, denn der wesentliche Unterschied zwischen isomeren Stoffen liegt in ihrer verschiedenen Energie. Die einzige noch vorhandene Möglichkeit wäre die, dass zwar die gesamte Energie der beiden Formen gleich, dass aber ihre freie Energie verschieden wäre, und eine solche Beziehung erschien mir so merkwürdig, dass ich Herrn Thor Mark aus Göteborg veranlasste, einige Versuche zur Entscheidung dieser Frage anzustellen. Das Ergebnis mag gleich vorausgenommen werden: die beiden Arten des Quecksilberoxyds sind nicht mehr verschieden, als krystallisiertes und gepulvertes Kaliumbichromat (welche einen ähnlichen Farbenunterschied zeigen); sie sind nicht isomer, sondern identisch.

Der Beweis für die Richtigkeit der schon in meinem Referat über die Arbeit von Varet ausgesprochenen Vermutung ist durch folgende Versuche geführt worden. Zunächst wurde eine Kette gebildet, welche aus Quecksilber, rotem Oxyd, Kalilauge, gelbem Oxyd und Quecksilber bestand. Sind beide Formen isomer, so müssen sie verschiedene Löslichkeit zeigen, und da alsdann auch die Konzentration der Quecksilberionen an den beiden Elektroden verschieden sein muss, so müsste eine elektromotorische Kraft entstehen, deren Betrag in bekannter Weise auf das Verhältnis der beiden Löslichkeiten schliessen liesse. Indessen

[1]) Compt. rend. **120,** 622 (1895). — Diese Zeitschr. **17,** 183 (1895).

war die möglicherweise vorhandene elektromotorische Kraft geringer als 0·001 Volt, da mit dem benutzten Elektrometer, welches 1—2 Millivolt messen liess, kein Ausschlag beobachtet werden konnte.

Auch auf einem anderen Wege konnte das gleiche Ergebnis erhalten werden. Wenn auch dieser Weg im Grunde auf die gleiche Eigenschaft zurückführt, wie der eben angegebene, so ist er doch bezüglich der experimentellen Hilfsmittel verschieden genug von dem ersten, um Erwähnung zu verdienen. Er bestand in der Messung der Einwirkung, welche beide Oxyde auf Lösungen von Brom- und Jodkalium zeigen. Bekanntlich werden diese unter solchen Umständen stark alkalisch[1]), und das entstehende Gleichgewicht hängt gleichfalls von der Löslichkeit des Oxyds ab. Auch hier verhielten sich beide Oxyde vollkommen übereinstimmend; so verbrauchten gleiche Volume der Bromkaliumlösung nach der Sättigung mit rotem Oxyd 6·16, mit dem gelben 6·20 ccm Salzsäure. Bei der Jodkaliumlösung waren die zu vergleichenden Zahlen 49·82 und 49·64.

Entsprechende Versuche mit Natriumthiosulfat, welches sich ähnlich den Halogensalzen verhält, gaben rot: 51·84, 51·75, 51·81; gelb: 51·98, 51·80, 51·82 ccm.

Durch diese Versuche ist übereinstimmend bewiesen, dass die freie Energie der beiden Formen des Oxyds gleich ist; da durch die Versuche von Varet das gleiche für die gesamte Energie bewiesen ist, so geht notwendig der oben gezogene Schluss hervor, dass beide Formen identisch sind.

---

[1]) Vergl. Bersch, Diese Zeitschr. 8, 383 (1891).

Leipzig, physiko-chemisches Institut, August 1895.

Ueber den Verlauf einer umkehrbaren Reaktion erster Ordnung in homogenem System.

Von

F. W. Küster.

(Mit 1 Figur im Text.)

Bisher ist noch keine umkehrbare Reaktion erster Ordnung, die zu einem homogenen Gleichgewicht führte, eingehend studiert worden. Diese Lücke unserer Kenntnisse auszufüllen ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Zu den hierher gehörigen Reaktionen pflegt man in erster Linie die von J. Volhard beobachtete[1]) umkehrbare Umwandlung des Rhodanammoniums in Sulfoharnstoff beim Schmelzen zu rechnen[2])

$$SCN - NH_4 \rightleftarrows SC\langle{}^{NH_2}_{NH_2},$$

und ich beabsichtigte anfangs, diesen Vorgang eingehend zu studieren. Ich nahm jedoch alsbald wieder hiervon Abstand, da schon aus den Angaben Volhards hervorgeht, dass die fragliche wechselseitige Umwandlung keineswegs glatt verläuft, indem gleichzeitig und immer weiter fortschreitend sehr beträchtliche Mengen rhodanwasserstoffsaures Guanidin und sulfokohlensaures Ammonium entstehen, so dass ein endgültiges Gleichgewicht überhaupt gar nicht erreicht werden kann. Ich musste mich deshalb nach einem andern Versuchsmaterial umsehen, und dieses war auch bald gefunden.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich beobachtet, dass sich Hexachlor-α-keto-β-R-penten und Hexachlor-α-keto-γ-R-penten in geschmolzenem Zustande, in welchem unbegrenzte, homogene Mischung beider Substanzen stattfindet und unter dem Einfluss höherer Temperatur umkehrbar und ohne Bildung von Nebenprodukten ineinander verwandeln[3]) im Sinne der Gleichung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **9**, 11 ff.

[2]) Vergl. z. B. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (1. Aufl.) II, 642.

[3]) Ber. **22**, 2212 ff. (1890).

Wenn nun auch die hier angenommene Konstitution der beiden Ketone noch keineswegs als ganz sicher feststehend angesehen werden kann, so ist das doch für die vorliegende Frage ohne Belang. Beiden Ketonen kommt nach der Lage der Gefrierpunkte ihrer Lösungen in Essigsäure das nämliche Molekulargewicht zu [1]), worauf auch schon der Umstand hindeutet, dass beide nur wenig verschiedene Siedepunkte haben. Die Annahme lag deshalb nahe, dass es sich hier um einen Vorgang **erster** Ordnung handle.

Darstellung der Keto-*R*-pentene.

Die Beschaffung des für die Untersuchung erforderlichen Ausgangsmaterials war im Vergleich zu früheren Jahren dadurch recht erleichtert, dass jetzt Brenzkatechin von grosser Reinheit und zu mässigen Preisen im Handel vorkommt, und dass das käufliche Chlor in flüssigem Zustande jederzeit in beliebigen Mengen zur Verfügung steht. Unter Benutzung dieser Umstände verfährt man jetzt zur Darstellung des Hexachlor-α-keto-β-*R*-pentens zweckmässig wie folgt.

In eine Lösung von 100 g Brenzkatechin in 500 g Eisessig leitet man aus der Chlorbombe einen lebhaften Chlorstrom, der so reguliert wird, dass die Lösung durch die auftretende Reaktionswärme immer gut heiss bleibt; denn sinkt die Temperatur zu tief, so scheidet sich das als Zwischenprodukt der Chlorierung zunächst auftretende, schwer lösliche Tetrachlorbrenzkatechin so massenhaft ab, dass der ganze Kolbeninhalt erstarrt, worauf das Chlor nur noch sehr langsam einwirkt, abgesehen davon, dass fortwährende Verstopfungen der Zuleitungsrohre sehr lästig werden. Der Chlorstrom darf aber auch nicht allzu stürmisch sein, denn erwärmt sich die Lösung bis beinahe zum Kochen, so erhält man ein bedeutend weniger reines Produkt.

Geht nun nach einigen Stunden reichlich nicht mehr verbrauchtes Chlor durch die Lösung hindurch, so mässigt man den Chlorstrom und lässt während einiger Stunden nur noch einzelne Blasen durch die Flüssigkeit streichen. Nach zu Ende geführter Chlorierung lässt man

[1]) Ber. **23**, 2209 (1890).

das überschüssige Chlor in einer grossen Porzellanschale an der Luft abziehen, um beim Weiterarbeiten nicht davon belästigt zu werden. Aus der Lösung scheidet sich meist etwas Chloranil ab, das von dem Brenzkatechin beigemischtem Hydrochinon herstammt. Man filtriert deshalb die Lösung und destilliert dann aus dem kochenden Wasserbade die Essigsäure an der Wasserstrahlluftpumpe ab. Geht nichts mehr über, so findet sich im Kolben das Hexachlordiketo-*R*-hexen in sehr reinem Zustande als dickes, rötlichgelbes Öl vor, das auch beim Erkalten nicht so fest, aber sehr zähflüssig wird; man giesst es deshalb zweckmässig noch warm aus dem Kolben heraus. Beim Verreiben mit Wasser löst es beträchtliche Mengen des letzteren ohne sichtbare Veränderung auf, plötzlich jedoch erstarrt die ganze Masse zu der um zwei Moleküle Wasser reicheren, Hexachlor-*o*-diketo-*R*-hexenhydrat genannten Verbindung (wahrscheinlich Hexachlortetrahydroxy-*R*-hexen $C_6Cl_6(OH)_4$), wobei die Temperatur so hoch steigt, dass das überschüssige Wasser rasch verdampft. Die so erhaltene Substanz ist sofort so rein, dass sie ohne weiteres in der früher beschriebenen Weise[1]) mit kalt gesättigter Sodalösung in Hexachlor-α-oxy-*R*-pentenkarbonsäure übergeführt werden kann. Auch die so erhaltene Säure wird ohne weitere Reinigung direkt in Eisessiglösung durch Chromsäure zu dem Endprodukt, dem Hexachlor-α-keto-β-*R*-penten, oxydiert. Dieses wird nach Zusatz des mehrfachen Volums Wasser im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zweimal im Vakuum aus dem Ölbade unter Fortlassung des zuerst und des zuletzt übergehenden destilliert. Die angewendeten 100 g Brenzkatechin lieferten auf diese Weise 135 g ganz reines β-*R*-Penten, so dass dieses jetzt zu den leicht zugänglichen Verbindungen gehört.

Auch das Hexachlor-α-keto-γ-*R*-penten lässt sich nun ohne Schwierigkeit in grösserer Menge und mit guter Ausbeute gewinnen, während früher seine Darstellung einen grossen Aufwand an Arbeit und Material erforderte: man erhält es sehr bequem und fast ohne Verlust durch Umlagerung des β-*R*-Pentens bei höherer Temperatur. Zu dem Zwecke kochte ich etwa 100 g der letzteren Verbindung 6—10 Stunden lang in einem Kölbchen mit sehr langem Hals, der durch einen durchbohrten Kautschuckstopfen mit Glasrohr und Bunsenschem Ventil verschlossen war. Der Verschluss ist deshalb erforderlich, weil die siedende Substanz durch die beim Kochen hineindiffundierende Feuchtigkeit lang-

[1]) Ber. 21, 2725 (1888).

sam unter Salzsäureentwicklung zersetzt wird. Die Flamme wurde unter Anwendung eines Drahtnetzes so reguliert, dass die Dämpfe nur bis in den unteren Teil des schräg gestellten Kolbenhalses emporstiegen.

Nach dem Erkalten schied sich das entstandene γ-*R*-Penten zum grossen Teil aus dem flüssig bleibenden unveränderten β-Penten ab. Letzteres wurde an der Luftpumpe durch einen Glastrichter mit Platinkonus abgesaugt und von neuem etwa 6 Stunden lang gekocht, worauf beim Erkalten wieder das neugebildete γ-Penten auskrystallisierte. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt, wodurch etwa 50 g des γ-Pentens erhalten wurden. Die Darstellung brach ich deshalb hier ab, weil jetzt schon genügende Mengen der gewünschten Verbindung vorhanden waren, es steht jedoch gar nichts im Wege, das Verfahren so lange fortzusetzen, als es die jedesmal wiedergewonnene Menge an β-Penten noch lohnend erscheinen lässt. Das erhaltene hoch schmelzende Keton wurde zum Schluss wiederholt zwischen gehärtetem Filtrierpapier (von Schleicher & Schüll), das keine Fasern abgiebt, abgepresst, wodurch es als schneeweisses, jedoch immerhin noch etwas feuchtes Krystallpulver erhalten wurde.

Quantitative Bestimmung der Keto-*R*-pentene.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der beiden Keto-*R*-pentene lässt sich auf die Thatsache gründen, dass die β-Verbindung in alkoholischer Lösung mit Anilin ein in verdünntem Alkohol schwer lösliches und sich deshalb fast quantitativ abscheidendes Anilid $C_5Cl_5O-NH-C_6H_5$ liefert, während die γ-Verbindung unverändert in Lösung bleibt.

Bei der Ausarbeitung der Methode waren mehrere Punkte zu beachten. Die Beschaffenheit und Menge des anzuwendenden Lösungsmittels war so zu wählen, dass das unveränderte γ-Penten vollständig gelöst wurde, das β-Penten aber nach quantitativer Überführung in das Anilid als letzteres mit möglichst kleinem Verlust zur Wägung gelangte. Als Lösungsmittel erwies sich ein verdünnter Alkohol als zweckmässig, dessen Zusammensetzung weiter unten angegeben ist. Wegen der doch immerhin nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit des Anilids musste von dem Lösungsmittel stets ein gleiches Volum angewendet werden. Das nach mehrfachen Versuchen bei Ausführung der Analysen festgehaltene Verfahren war das folgende.

Gewogene Mengen des Ketones (bis zu etwa 1 g) werden im Reagenzrohr mit 5 ccm einer alkoholischen Anilinlösung versetzt, die dadurch erhalten ist, dass 20 ccm Anilin mit Alkohol von 94% auf

100 ccm aufgefüllt wurden. Diese Mischung, welche dreimal so viel Anilin enthält, als 1 g des Ketones bei der Bildung des Anilides verbraucht, wird bis zum Aufkochen erhitzt und zum freiwilligen Abkühlen hingestellt. Wenn die Flüssigkeit nur noch schwach lauwarm ist, werden unter fortwährendem Schütteln 2 ccm Wasser zugegeben, wodurch das Anilid, falls es nicht in allzu geringer Menge vorhanden ist, bald auszukrystallisieren beginnt. Sobald die Krystallisation eingeleitet ist, lässt man das Reagenzglas still stehen, damit sich das Anilid in grossen, breiten Nadeln abscheidet, die für die weitere Behandlung weit vorteilhafter sind, als das bei anhaltendem Schütteln auftretende Krystallpulver. Ist das Anilid nach 5—10 Minuten grösstenteils ausgefallen, so setzt man wieder unter kräftigem Schütteln noch einmal 2 ccm Wasser hinzu, wodurch noch etwas Anilid zur Abscheidung gelangt. Jetzt lässt man unter wiederholtem Umschütteln noch wenigstens eine Stunde lang stehen, bringt dann das in der Flüssigkeit aufgeschlämmte Anilid auf ein trockenes Filter und saugt ab. Den Rest der Krystalle spült man mit verdünntem Alkohol, der gleichzeitig als Waschflüssigkeit dient, auf das Filter, und zwar wendet man fünfmal je 1 ccm eines Alkoholes an, der durch Auffüllen von 50 ccm Alkohol von 94 % mit Wasser auf 100 ccm erhalten wird. Auf dem Filter wird dann das Anilid noch mit Wasser, worin es ganz unlöslich ist, zusammengespritzt und gut abgesaugt. Das ausgebreitete Filter legt man dann, vor Staub geschützt, zum Trocknen auf Papier einen Tag lang an die Luft. Zur Gewichtsbestimmung wird das Anilid am nächsten Tage mit Hilfe einer zurechtgeschnittenen Federfahne über Glanzpapier auf ein tariertes Uhrglas überführt, was sich infolge der Beschaffenheit der Substanz leicht quantitativ bewerkstelligen lässt.

Es musste nun zunächst ermittelt werden, ob sich auf dem hier geschilderten Wege das β-*R*-Penten so glatt in das Anilid überführen lässt, dass aus der gewogenen Menge des letzteren das Keton mit genügender Sicherheit rückwärts berechnet werden kann. Zu dem Zwecke wurde die folgende Versuchsreihe angestellt, für welche direkt das wie oben geschildert dargestellte und gereinigte Penten zur Verwendung gelangte.

Wie Spalte 4 zeigt, weichen die direkt gewogenen Anilidmengen (Spalte 3) von den berechneten (Spalte 2) beträchtlich ab; es ist stets zu wenig gefunden worden, und zwar wachsen die Differenzen mit den angewendeten Substanzmengen. Auf die Löslichkeit des Anilides allein darf der Fehler nicht zurückgeführt werden, denn dann müsste die Differenz wegen der konstanten Menge des Lösungsmittels ebenfalls

konstant sein. Das stetige Anwachsen der Differenz deutet vielmehr darauf hin, dass augenscheinlich immer nur ein wenn auch sehr grosser Bruchteil des Pentens in das Keton überführt wird.

Versuchsreihe 1.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	Penten	Anilid		Diff.	Anilid		Diff.
	angew.	ber.	gef.	ber. − gef.	ber. $\frac{97.5}{100}$	gef. + 0.023	
1	0·1419	0·1697	0·1420	+ 0·0277	0·1655	0·1650	+ 0·0005
2	0·2051	0·2452	0·2168	+ 0·0284	0·2392	0·2398	− 0·0006
3	0·2515	0·3008	0·2686	+ 0·0322	0·2933	0·2916	+ 0·0017
4	0·5688	0·6804	0·6410	+ 0·0394	0·6634	0·6640	+ 0·0006
5	0·9596	1·1479	1·0962	+ 0·0517	1·1192	1·1192	± 0·0000

Nimmt man nun an, dass dieser Teil x % beträgt, und dass von dem entstandenen Anilid y Gramm in Lösung bleiben, so muss allgemein

$$b \cdot \frac{x}{100} - y = g$$

sein, wenn b die berechnete und g die wirklich gefundene Menge des Anilides bedeutet. Im Mittel ergiebt sich durch Kombination der fünf Versuche x zu $97\frac{1}{2}$ % und y zu 0·023 g.

Macht man nun dementsprechend die Annahme, dass sich von der abgewogenen Substanzmenge immer $2\frac{1}{2}$ % nicht an der Anilidbildung beteiligen, und dass weiter von dem entstandenen Anilid in jedem Falle die konstante Menge 0·023 g gelöst bleibt, so fallen die Differenzen (Spalte 7) der für das Anilid berechneten Zahlen (Spalte 5) und der wirklich gefundenen (Spalte 6) genügend klein und mit unregelmässig wechselndem Vorzeichen aus. Es lässt sich somit rückwärts aus dem Gewicht des erhaltenen Anilids das Gewicht des angewendeten R-Pentens mit genügender Genauigkeit herleiten.

Der Umstand, dass sich stets $2\frac{1}{2}$ % der abgewogenen Substanz der Anilidbildung entzogen, konnte sich auf zweierlei Weise erklären: entweder war das Keton ganz rein, reagierte mit dem Anilin aber nicht quantitativ in dem gedachten Sinne, oder aber es enthielt noch $2\frac{1}{2}$ % Verunreinigungen. Letztere Annahme lag näher, ganz besonders in Hinblick darauf, dass das Keton flüssig war. Auch über die Natur der Verunreinigung konnte kein Zweifel bestehen, weil die Substanz bei der Elementaranalyse scharf stimmende Zahlen zu geben pflegt: die Verunreinigung ist das isomere γ-Keton C_5Cl_6O, entstanden bei der mehrmaligen Destillation unter dem Einfluss der hohen Temperatur.

Vorkommen von physikalischer Isomerie bei dem Hexachlor-α-keto-β-R-penten.

Bei dem jetzt vorgenommenen Versuche, das Keton durch wiederholtes teilweises Ausfrierenlassen weiter zu reinigen, machte ich eine sehr interessante Beobachtung. Als das Keton in ein Gemisch von Kochsalz und Eis eingestellt wurde, erstarrte es sehr rasch fast vollständig. Ich brachte dann die mit nur wenig Öl durchtränkte Krystallmasse in einen Glastrichter mit Platinkonus, um sie trocken zu saugen, die ganze Masse verflüssigte sich jedoch sehr rasch wieder — zu meiner grossen Verwunderung, da das reine Keton sonst bei 28° schmilzt und die Zimmertemperatur nur etwa 20° betrug. Die Flüssigkeit blieb nun einstweilen sich selbst überlassen stehen. Als ich mich nach einigen Stunden weiter mit ihr beschäftigen wollte, fand ich sie zu meiner Überraschung fast quantitativ erstarrt vor, trotzdem die Zimmertemperatur inzwischen sogar etwas höher geworden war.

Das noch Flüssige wurde nun abgesaugt, die Krystallmasse unter Zurückhaltung einiger Krystallkeime durch Einstellen des Gefässes in blutwarmes Wasser geschmolzen und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur durch ein Krystallpartikelchen zum Erstarren gebracht, wobei noch vor vollständigem Festwerden der sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung bildende Krystallbrei abgesaugt wurde. Bei mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens bewies der Umstand, dass das Thermometer, mit welchem die Masse während der fortschreitenden Krystallisation durchgerührt wurde, jedesmal sofort auf 28° stieg und hier konstant stehen blieb, dass das Penten jetzt absolut rein war.

Wird nun diese Verbindung durch Einstellen des Aufbewahrungsgefässes in Wasser von 29—30° geschmolzen, so bleibt sie nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur meist Tage, ja Wochen lang flüssig. Kühlt man aber künstlich auf 0° oder noch etwas tiefer ab, so erfolgt rasch Krystallisation. Rührt man, nachdem die Krystallisation eingeleitet ist, kräftig mit dem Thermometer um, so steigt die Temperatur rasch auf 8° und hält sich hier ganz konstant, sowohl während die Krystallisation weiter fortschreitet, als auch während die Schmelzung nach dem Verbringen des Gefässes in wärmere Umgebung erfolgt.

Das Hexachlor-α-keto-β-R-penten liegt hier also augenscheinlich in zwei in Bezug auf ihre Eigenschaften wesentlich verschiedenen Modifikationen vor, *es ist ein neues Beispiel für physikalische Isomerie.* Über das eigentliche *Wesen dieser Art von Isomerie* scheinen die Ansichten immer noch recht auseinander zu gehen, ich glaube jedoch, dass immerhin schon einige Thatsachen bekannt sind,

die zur Aufklärung der Verhältnisse herangezogen werden können. Meine Beobachtungen an der hier in Frage stehenden Verbindung z. B. sprechen sehr dafür, dass die physikalische Isomerie einzig und allein auf die verschiedene Anordnung chemisch und physikalisch identischer Moleküle zurückzuführen ist. Ich gründe diese meine Ansicht auf folgende Thatsachen: erstens wurde die bei 8° schmelzende Modifikation bei einer nur ganz wenig über 8° liegenden Temperatur verflüssigt und vorsichtig wieder unter 8° abgekühlt. Wurden nun einige an einem gekühlten Thermometer haftende Krystallkeime der 8°-Modifikation eingeführt, so stieg bei kräftigem Rühren, wobei das Gefäss mit etwa 100 g Substanz immer dick in Watte eingepackt war, die Temperatur rasch auf 8°. Wurden aber Krystallkeime der 28°-Modifikation eingeführt, so stieg das Thermometer ebenso rasch auf 28° und blieb hier konstant.

Zweitens wurde die 28°-Modifikation bei etwa 29—30° verflüssigt und in Eiswasser abgekühlt. Die so erhaltene Flüssigkeit verhielt sich nun beim Einführen von Keimen beider Modifikationen ganz genau ebenso wie die, welche aus der niedriger schmelzenden Form erhalten war. Die Temperatur stieg sofort nach Einleitung der Krystallisation auf 8 resp. 28°. Hieraus scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass die Schmelzen beider Isomeren direkt identisch sind, dass also die physikalische Isomerie an den krystallisierten Zustand gebunden ist und wohl auch einzig und allein in der verschiedenen Anordnung der chemisch und physikalisch identischen Moleküle nach verschiedenen Punktsystemen zu suchen ist.

In Bezug auf das Benzophenon z. B. scheinen manche Forscher[1]) anderer Ansicht zu sein, indem sie annehmen, dass die Verschiedenheit der Benzophenone auch nach dem Schmelzen noch fortbestehen soll. Sie halten es deshalb unter anderem für erforderlich, den aus der höher sich verflüssigenden Modifikation erhaltenen Schmelzfluss erst noch stärker zu erhitzen, ehe er identisch wird mit der Schmelze der andern Form und beim Abkühlen diese zu liefern vermag. Es wäre wohl lohnend, die Sachlage von neuem kritisch zu prüfen, zumal die thermochemischen Messungen Tanatars am Benzophenon[2]), sowie auch an der Monochloressigsäure[3]) und an dem Jodmonochlorid[4]) darauf hinzudeuten scheinen, dass auch in diesen Fällen die Isomerie direkt

---

[1]) z. B. Auwers und V. Meyer, Ber. (1889), 550.
[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. (1892), 1, 621.
[3]) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. (1892), 1, 694.
[4]) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. (1893), 1, 97.

durch Zerstören der Krystallstruktur in Identität übergeht. Die Auffassung Bischoffs[1]) von der Isomerie des Benzophenons scheint mir mit den Thatsachen durchaus nicht vereinbar zu sein, abgesehen davon, dass sich diese Auffassung nicht allgemein auf andere Fälle von physikalischer Isomerie übertragen lässt.

Quantitative Bestimmung des β-*R*-Pentens.

Nachdem nun so das β-*R*-Penten ganz rein erhalten war, wurden neue Mengen der Substanz zum Zweck der quantitativen Bestimmung in der oben geschilderten Weise in das Anilid übergeführt und zur Wägung gebracht; die folgende Zusammenstellung enthält das Ergebnis.

Versuchsreihe 2.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	Penten	Anilid		Diff.	Anilid		Diff.
	angew.	ber.	gef.	ber. — gef.	ber.	gef. + 0.023	
1	0·1472	0·1761	0·1524	+ 0·0237	0·1761	0·1754	+ 0·0007
2	0·3134	0·3749	0·3515	+ 0·0234	0·3749	0·3745	+ 0·0004
3	0·3558	0·4256	0·4043	+ 0·0212	0·4256	0·4273	— 0·0017
4	0·5194	0·6213	0·6004	+ 0·0209	0·6213	0·6234	— 0·0021
5	0·7732	0·9249	0·9036	+ 0·0213	0·9249	0·9269	— 0·0020
6	0·9912	1·1857	1·1590	+ 0·0267	1·1857	1·1820	+ 0·0037

Wie ersichtlich, stimmen die berechneten mit den wirklich gewogenen Anilidmengen genau überein, wenn man die Voraussetzung macht, dass von dem quantitativ entstehenden Anilid immer 0·023 g in Lösung bleiben und sich so der Wägung entziehen; die Abweichung der gefundenen und der berechneten Zahlen (Spalte 7) beträgt dann ungünstigsten Falls nur einige Zehntelprozent, eine Genauigkeit, die für den vorliegenden Zweck vollständig ausreichend ist.

Als nun ganz analog mehrmals je 1 g des Hexachlor-α-keto-γ-*R*-pentens mit der alkoholischen Anilinlösung behandelt wurde, gelangte nach Zusatz des Wassers auch bei mehrstündigem Stehen und selbst nach dem Einimpfen von etwas β-*R*-Pentenanilid nichts zur Abscheidung, so dass also die Bestimmung des β-*R*-Pentens durch die Gegenwart des Isomeren in keiner Weise behindert wird.

Umwandlung des β-*R*-Pentens in das Isomere bei 210°.

Zunächst wurde jetzt die Umwandlung der bei 28° schmelzenden Verbindung in die hochschmelzende studiert. Zu dem Zweck wurden

[1]) Jahrbuch der Chemie (1891), 128.

ungewogene Mengen der ersteren, und zwar immer etwa 1 g, in wohl gereinigte und getrocknete Reagenzgläschen kleinsten Formates eingefüllt, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, dass die Substanz mit dem oberen, leerbleibenden Teil des Glases nicht in Berührung kam. Letztere wurden dann in der Mitte kapillar ausgezogen und die Kapillare zugeschmolzen. Diese Röhrchen wurden nun, in Kupferdrahtspiralen hängend, gemessene Zeiten in den Dampf von Nitrobenzol getaucht, das in den bekannten für derartige Zwecke sehr geeigneten Dampfmänteln des V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapparates siedete (Siedepunkt $210^1/_2{}^0$).

Wird ein Röhrchen, nachdem es die gewünschte Zeit lang erhitzt ist, aus dem Dampf herausgezogen, so kommt die Reaktion praktisch sofort zum Stillstand; denn einige von mir seit sechs Jahren bei Zimmertemperatur aufbewahrte Gemische beider Ketone haben ihre Mischungsverhältnisse noch nicht bemerkbar geändert, obwohl sie noch sehr weit vom Gleichgewichtszustande entfernt sind. Auch machte sich an den reinen Verbindungen keine Spur von Umwandlung bemerkbar.

Versuchsreihe 3.

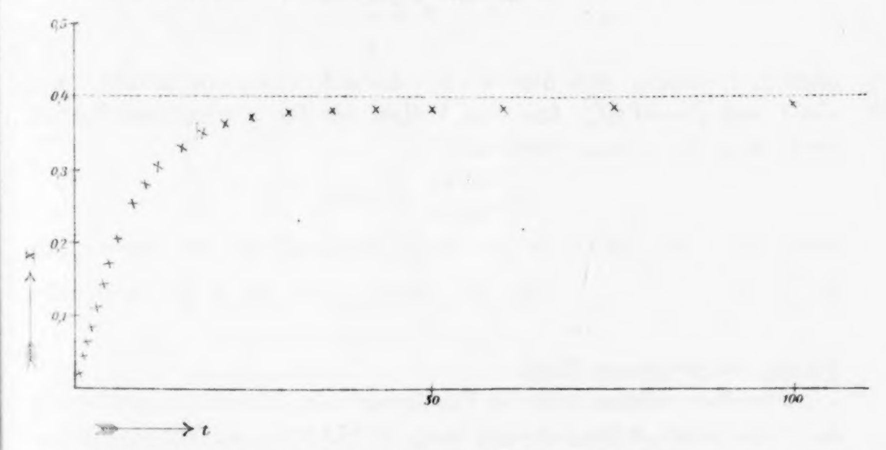
Umwandlung des β-R-Pentens bei $210^1/_2$.

Nr.	t	x	$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x}$
1	0·5	0·022	0·0510
2	1	0·046	0·0551
3	1·5	0·066	0·0543
4	2	0·085	0·0540
5	3	0·114	0·0507
6	3	0·116	0·0517
7	4	0·148	0·0525
8	5	0·173	0·0516
9	6	0·206	0·0552
10	8	0·255	0·0586
11	10	0·283	0·0574
12	12	0·304	0·0561
13	15	0·330	0·0532
14	18	0·352	0·0588
15	21	0·362	0·0574
16	25	0·373	0·0589
17	30	0·375	0·0515
18	36	0·382	0·0542
19	42	0·383	0·0503
20	50	0·381	0·0377
21	60	0·383	0·0351
22	75	0·387	—
23	100	0·386	—

Ein aliquoter Teil der erhitzten Proben, durchschnittlich knapp 1 g, wurde noch vor dem Festwerden in genau tarierte grosse Reagenzgläser überführt, in diesen gewogen und in der geschilderten Weise mit Anilin behandelt. Die Resultate einer Versuchsreihe sind auf S. 170 zusammengestellt.

Unter t sind die Zeiten eingetragen, während welcher erhitzt wurde, und zwar ist der besseren Übersichtlichkeit wegen an Stelle der sonst üblichen Minute die Stunde als Einheit gewählt worden. Die Spalte x führt den Bruchteil der nach der Zeit t umgewandelten Substanzmenge auf.

Wie ersichtlich, sind t und x in den ersten Reihen ungefähr proportional, weiterhin jedoch bleibt x gegen t mehr und mehr zurück, um schliesslich innerhalb der Versuchsfehlergrenzen überhaupt konstant zu werden. Die Figur stellt das Verhältnis von t zu x graphisch dar; t ist als Abscisse, x als Ordinate eingetragen.



Eine in die Augen fallende gesetzmässige Beziehung zwischen t und x lässt sich nicht ohne weiteres wahrnehmen. Aus der Voraussetzung, dass die umgewandelte Masse in jedem Augenblick proportional der umwandelbaren Masse ist, und aus dem Prinzip der Koëxistenz chemischer Vorgänge kann nun aber eine Beziehung zwischen t und x leicht hergeleitet und in eine Form gebracht werden, die zur Prüfung des experimentellen Materials geeignet ist.

Die totale Geschwindigkeit des Verlaufes umkehrbarer chemischer Reaktionen ist auf Grund dieser Voraussetzungen gegeben[1]) durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = c(p-x) - c'(p'+x).$$

[1]) Vergl. W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (1. Aufl.) II, 640f.

Diese Gleichung vereinfacht sich im vorliegenden Falle noch etwas dadurch, dass $p = 1$ und $p' = 0$ wird, also

$$\frac{dx}{dt} = c(1-x) - c'x$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = c - x(c + c').$$

Durch Integration und zweckentsprechende Umformung erhält man hieraus

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x} = 0{\cdot}4343\,(c + c').$$

Das in diesem Ausdruck vorkommende Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen c und c' ist allgemein durch die Gleichung

$$\frac{c}{c'} = \frac{p' + \xi}{p - \xi}$$

gegeben [1]), welche sich hier wieder dadurch etwas vereinfacht, dass $p = 1$ und $p' = 0$ ist. Aus dem Verlauf der für x erhaltenen Zahlenwerte folgt für ξ etwa 0·386; also

$$\frac{c'}{c} = \frac{0{\cdot}614}{0{\cdot}386} = 1{\cdot}591.$$

Setzen wir diese Zahlen in den obigen Ausdruck ein, so ergeben sich für $\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x}$ oder für $0{\cdot}4343\,(c + c')$ die in die vorstehende Tabelle eingetragenen Werte.

Dieselben müssten nach den Forderungen der Theorie konstant sein [2]), da ja die rechte Seite der Gleichung, $0{\cdot}4343\,(c + c')$, keine veränderliche Grösse mehr enthält. Dieser Forderung wird in der That auch ziemlich genügt. Die grossen Abweichungen der letzten Reihen sind ohne Bedeutung; sie erklären sich daraus, dass hier der Ausdruck $\left(1 - \frac{c'}{c}\right)x$ der 1 schon sehr nahe kommt, infolge wovon kleine Ungenauigkeiten in der Bestimmung von x den Wert für $\frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x}$ ganz ausserordentlich beeinflussen. In der Nähe des Gleichgewichtes verliert eben der konstante Ausdruck seine praktische Bedeutung.

[1]) ξ ist das x des Gleichgewichtes; vgl. W. Ostwald, Grundriss (1. Aufl.), 297.

[2]) Streng genommen bedeutet eine Umwandlung der Substanz auch eine Änderung des Mediums, jedoch macht sich ein derartiger Einfluss nicht bemerkbar.

Umwandlung des γ-R-Pentens bei $210^1/_2{}^0$.

Um die durch Erhitzen des γ-Pentens auf $210^1/_2{}^0$ herbeigeführte Umlagerung in die β-Verbindung quantitativ zu verfolgen, wurde ganz analog wie oben verfahren. Die Resultate finden sich in der folgenden Zusammenstellung wiedergegeben.

Versuchsreihe 4.

Umwandlung des γ-R-Pentens bei $210^1/_2{}^0$.

Nr.	t	x	$\frac{1}{t}\cdot\log\frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x}$
1	$^1/_2$	0·023	0·034
2	1	0·103	0·080
3	2	0·304	0·148
4	3	0·424	0·170
5	4	0·481	0·166
6	5	0·517	0·161
7	6	0·566	0·184
8	7	0·584	0·188
9	8	0·594	0·186
10	10	0·605	0·183
11	15	0·614	—
12	21	0·617	—
13	30	0·614	—
14	40	0·616	—
15	50	0·610	—
16	60	0·613	—

Auch hier wächst x zugleich mit t und erreicht mit der 11. Reihe ein Maximum. Letzteres schwankt etwa um 0·614 und ergänzt das in der vorigen Versuchsreihe von der isomeren Substanz mit 0·386 erreichte genau zu 1·000, wie es die Theorie verlangt. Es ist für den Endzustand also ganz gleichgültig, von welcher der beiden Verbindungen man ursprünglich ausgeht.

In der letzten Versuchsreihe fällt jedoch das sehr rasche Anwachsen von x auf, so dass schon zwischen 10 und 15 Stunden das Gleichgewicht erreicht wird; auch ist die anfängliche angenäherte Proportionalität zwischen t und x, welche in der Versuchsreihe 3 sich bemerkbar machte, nicht vorhanden.

In der Gleichung

$$\frac{1}{t}\cdot\log\frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x} = 0{\cdot}4343\,(c+c')$$

vertauschen nun aber nur c und c' ihre Bedeutung, es müsste also hier für die Konstante derselbe Wert $0.4343\,(c+c')$ erhalten werden. Dies

ist jedoch, wie ein Blick auf die Zusammenstellung lehrt, ganz und gar nicht der Fall. Der fragliche Ausdruck erweist sich überhaupt nicht als konstant, er wächst vielmehr anfangs rasch, später langsamer zu einem Maximum an, und dieses Maximum ist mehr als dreimal so gross als der Wert der Konstanten in der vorigen Versuchsreihe. Der Reaktionsverlauf erleidet demnach augenscheinlich Störungen, welche sich allmählich herausbilden und sehr stark beschleunigend wirken. Diese Störungen dürften auf kleine Verunreinigungen des Materials zurückzuführen sein, welche sich schon an der zur Verwendung gelangenden Substanz selbst bemerkbar machten, noch viel augenfälliger aber nach dem Erhitzen.

Wie oben angegeben, war das γ-Penten durch anhaltendes Kochen des β-Pentens erhalten worden, und hierbei hatte die nicht ganz abzuhaltende Feuchtigkeit auf die Verbindung eingewirkt, was sich durch Rauchen an der Luft verriet. Nach dem Auskrystallisieren hatte die Substanz trotz alles Pressens zwischen Papier nicht absolut von allen anhaftenden Verunreinigungen befreit werden können, namentlich auch nicht von den kleinen organischen Stäubchen, welche ohne Zweifel während des lang fortgesetzten Absaugens an der Wasserstrahlpumpe durch das Hindurchfiltrieren von Luft in die Substanz gelangt sein mussten. Diese an sich zwar sehr geringfügigen organischen Verunreinigungen machen sich nun aber bei anhaltendem Erhitzen auf $210\frac{1}{2}^{\circ}$ sehr bemerkbar: das geschmolzene, anfangs farblose Penten wird mehr und mehr gelbstichig, die Röhrchen öffnen sich nach dem Erhitzen und Abkühlen auf Zimmertemperatur mit schwachem Druck, und das auftretende Gas raucht stark an der Luft, was auf Chlorwasserstoff schliessen lässt.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass diese kleinen Verunreinigungen resp. ihre Umsetzungsprodukte die Reaktion katalytisch so sehr beschleunigten. Zunächst war hier das Augenmerk auf Feuchtigkeit und Salzsäure zu richten. Das Penten wurde deshalb noch eine Woche lang in einen Vakuumexsikkator, der täglich neu ausgepumpt wurde, über gebrannten Kalk gestellt und dann zu der folgenden Versuchsreihe benutzt. Um organische Stäubchen zu zerstören, wurden die Einschmelzröhrchen vor dem Einfüllen der Substanz bis zum Weichwerden des Glases erhitzt und mit trockner Luft ausgeblasen.

Um einen etwaigen Einfluss der mit der Substanz in die Röhrchen eingeschmolzenen Atmosphäre kennen zu lernen, wurden immer je drei Parallelversuche gemacht: die eine Röhre war immer, wie in allen früheren Fällen, mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt, die zweite war

mit einer gut wirkenden Wasserstrahlluftpumpe evakuiert, die dritte schliesslich war mit getrocknetem Chlorwasserstoffgas von Atmosphärendruck angefüllt.

Die Resultate der Versuche finden sich hierunter zusammengestellt.

Versuchsreihe 5.

Umwandlung von γ-R-Penten bei $210^1/_2{}^0$ in verschiedenen Atmosphären.

Nr.	Atmosphäre	t	x	$\frac{1}{t}\cdot\log\frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x}$
1	Luft	2	0·078	0·029
2	leer	2	0·136	0·054
3	HCl	2	0·157	0·064
4	Luft	3	0·229	0·068
5	leer	3	0·338	0·116
6	HCl	3	0·325	0·109
7	Luft	4	0·345	0·090
8	leer	4	0·479	0·164
9	HCl	4	0·472	0·159

Wie ein Vergleich der Nummern 1, 4 und 7 (Luft als Atmosphäre) mit den entsprechenden Nummern 3, 4 und 5 der vierten Versuchsreihe zeigt, hat jetzt die Umwandlungsgeschwindigkeit nur infolge der Entfernung der im Vakuumexsikkator flüchtigen Verunreinigungen ganz bedeutend abgenommen, jedoch ist das Verhältnis der Abnahme in den drei parallelen Fällen sehr verschieden. Je länger erhitzt wird, desto geringer werden die Unterschiede, eine Thatsache, die in Übereinstimmung steht mit der Annahme, dass der durch Einwirkung der wasserstoffhaltigen Verunreinigungen auf die Substanz allmählich entstehende Chlorwasserstoff eine wesentliche Rolle bei der Beschleunigung der Reaktion spielt.

Dass Chlorwasserstoff in der That stark beschleunigend wirkt, scheint ein Vergleich der Versuche 1 mit 3, 4 mit 6 und 7 mit 9 zu zeigen. Die miteingeschmolzene Chlorwasserstoffmenge betrug durchschnittlich etwa 3 ccm von Atmosphärendruck oder 0·0045 g.

Sehr überraschend aber war mir anfangs das Resultat der Versuche 2, 5 und 8. Hier hatte ich die kleinste Umsetzung erwartet, fand sie aber durchschnittlich eben so gross, wie in den mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Röhren. Die Erklärung hierfür ist wohl die folgende: Während in den mit Luft gefüllten Röhrchen die Substanz nach dem Erhitzen kaum gelblich war, erschien sie in den luftleeren oder mit

Chlorwasserstoffgas gefüllten Röhrchen ziemlich stark gelbstichig. Die ausgepumpten Röhrchen rauchten beim Öffnen an der Luft ziemlich stark, die luftgefüllten aber wenig oder gar nicht. In letzteren hatte also augenscheinlich der vorhandene Sauerstoff genügt, die wasserstoffhaltigen minimalen Verunreinigungen durch Oxydation unschädlich zu machen, so dass Salzsäure entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam und untergeordnet hatte entstehen können.

In welch hohem Grade auch schon kleine Wassermengen die Umwandlung des γ-Pentens beschleunigen können, zeigen die folgenden Versuche, bei deren Ausführung ausser der Substanz auch noch kleine Mengen von Wasser resp. wässeriger Salzsäure mit in die Röhrchen eingeschmolzen worden waren.

Versuchsreihe 6.

Umwandlung des γ-R-Pentens bei $210\frac{1}{2}°$ bei Gegenwart von Wasser resp. wässeriger Salzsäure.

Nr.	t	x	$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{c'}{c}\right) x}$	Die Röhre enthielt ausser dem Penten
1	2	0·078	0·029	Luft
2	2	0·201	0·086	Luft und 0·0097 g Wasser
3	2	0·184	0·077	Luft und 0.0074 g konz. Salzsäure

Wie ein Vergleich der Reihen 1 und 2 lehrt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von noch nicht ganz 1 % Wasser[1]) gerade verdreifacht. Die in der dritten Reihe zur Anwendung gelangten 0·0074 g konzentrierter Salzsäure setzten sich etwa aus 0·005 g Wasser und 0·0024 g Chlorwasserstoff zusammen; wässerige Salzsäure beschleunigt demnach relativ noch stärker als reines Wasser.

Die vorstehend angeführten Thatsachen zeigen, wie schwer es ist, ein ungetrübtes Bild von der Umlagerung des γ-R-Pentens zu erhalten, und sie erklären zur Genüge die Abweichungen, welche der thatsächliche Reaktionsverlauf von dem von der Theorie geforderten aufweist. Bei der isomeren β-Verbindung traten diese Störungen deshalb nicht oder doch nur in einem kaum merklichen Grade auf, weil die dort zur Anwendung gelangte Substanz erstens absolut rein war, und weil weiter der flüssige (überschmolzene) Aggregatzustand vollständige Homogenität des verwendeten Materials garantierte.

---

[1]) Es war etwas über 1 g Penten angewendet worden.

Einfluss der Temperatur auf die Umwandlung der *R*-Pentene.

Es war von vornherein zu erwarten, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der *R*-Pentene zugleich mit der Temperatur wachsen würde. Es ist möglich, dass beide Geschwindigkeiten im selben Verhältnis grösser werden, es ist aber auch möglich, dass das Verhältnis sich mit der Temperatur ändert. Im ersteren Falle wäre das schliessliche Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig, im letzteren nicht.

Die folgenden Versuchsreihen geben die Antwort auf diese Fragen.

Versuchsreihe 7.

Umwandlung der *R*-Pentene bei $237^3/_4{}^0$ (in *p*-Nitrotoluoldampf).

Nr.	Substanz	t	x	$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1-\left(1+\frac{c'}{c}\right)x}$
1	β-Penten	2	0·3606	0·544
2	„	4	0·3881	0·483
3	„	8	0·3946	—
4	„	32	0·3927	—
5	γ-Penten	32	0·6074	—

Versuchsreihe 8.

Umwandlung der *R*-Pentene bei $300^1/_2{}^0$ (in α-Naphtylamindampf).

Nr.	Substanz	t	x
1	β-Penten	4	0·445
2	γ-Penten	$6^1/_2$	0·539

Die Versuchsreihe 7 zeigt, dass die Summe der Geschwindigkeiten $(c + c')$ durch eine Temperaturerhöhung von nur 27^0 auf etwa den zehnfachen Betrag gesteigert wird. Das Verhältnis aber ändert sich nur wenig, es steigt von $\frac{0·386}{0·614}$ auf $\frac{0·393}{0·607}$ oder von 0·63 auf 0·65.

Aus der sehr unvollständig gebliebenen Versuchsreihe 8 ist zu entnehmen, dass bei 300^0 das Gleichgewicht sehr rasch erreicht wird, und dass das Gemisch dann etwa $46^0/_0$ des γ-*R*-Pentens enthält. Das Verhältnis hätte hier demnach den Wert $\frac{0·46}{0·54} = 0·85$ erreicht. Für die Darstellung des γ-*R*-Pentens aus den Isomeren wäre es demnach von Vorteil, letzteres unter Druck in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang möglichst hoch zu erhitzen und dann rasch abzukühlen, weil bei langsamer Abkühlung die Ausbeute durch Verschiebung des Gleichgewichts herabgedrückt werden würde.

Nachdem vorstehende Arbeit vollendet und fertig niedergeschrieben war, wurde mir durch Zufall — durch einen Hinweis in dem „Handbuch der Stereochemie“ von C. A. Bischoff — eine Arbeit von J. Wislicenus bekannt, welche ebenfalls einige umkehrbare Reaktionen erster Ordnung behandelt. Diese „Über die Umsetzung stereoisomerer, ungesättigter, organischer Verbindungen ineinander bei höherer Temperatur“ betitelte Abhandlung ist bereits vor fünf Jahren erschienen, aber leider an so unzugänglicher Stelle[1]), dass sie gänzlich verloren gegangen zu sein scheint; wenigstens fand ich weder in den Berliner Berichten, noch in dieser Zeitschrift, noch auch in den Chem. Centralblättern ein Referat über dieselbe.

Wenn nun auch die einzelnen Versuchsreihen dieser sehr wertvollen Arbeit nicht ausführlich genug durchgearbeitet sind, um eingehende Rechnungen auf sie zu gründen, so sind doch einzelne der gemachten Beobachtungen als Ergänzung und Bestätigung meiner Ergebnisse von Interesse.

Als z. B. Wislicenus die wechselweise Umwandlung der beiden Tolandibromide studierte, ergab sich, dass sich bei 210° ein Gleichgewicht herstellte, nach dessen Eintritt das Gemisch 52—53 % der centrisch-symmetrischen und 47—48 % der plansymmetrischen Verbindung enthielt. Beide Substanzen sind also schliesslich in nahe gleichen Mengen vorhanden, nach der Forderung der Theorie müsste deshalb auch die Umwandlungsgeschwindigkeit jeder der Substanzen in die andere nahe dieselbe sein. Dieser Forderung widerspricht jedoch das Experiment in krassester Weise, wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigt:

Umwandlung der Tolandibromide bei 210°.

Nr.	erhitzt		verwandelte Menge bei Anwendung von	
	Stunden	Minuten	plansymm. Substanz	centr.-symm. Substanz
1	—	7	46·9 %	7·6 %
2	1	50	53·1	—
3	3	—	53·4	21·4
4	4	—	53·4	47·9

Während also die plansymmetrische Verbindung schon nach sieben Minuten langem Erhitzen dem Gleichgewicht sehr nahe gekommen ist, ist bei dem Isomeren nach drei Stunden die Umwandlung noch nicht halb vollendet. Die Erklärung für diese Erscheinung ist bald gefunden: Wislicenus giebt an, dass die plansymmetrische Verbindung sofort

[1]) Als Dekanatsschrift. Leipzig 1890.

beim Erhitzen etwas Bromwasserstoff abspaltet, und dieser ist es augenscheinlich, welcher in hohem Grade katalytisch beschleunigend auf die Reaktion wirkt. Dass ein sich allmählich entwickelnder, beschleunigender Faktor mit im Spiele ist, geht auch daraus hervor, dass die centrisch-symmetrische Verbindung nach drei Stunden erst 21·4 %, nach einer weiteren Stunde aber schon 47·9 % des plansymmetrischen Isomeren erzeugt hat. Die letzte Stunde fördert also für sich allein die Reaktion weit mehr, als die ersten drei Stunden zusammengenommen. Bei ungestörtem Reaktionsverlauf müssten aber umgekehrt die umgewandelten Mengen von Stunde zu Stunde kleiner werden und sich asymptotisch der Null nähern.

Wislicenus erklärt das reichliche Auftreten von Bromwasserstoff bei dem Erhitzen der plansymmetrischen Verbindung durch die Konfiguration der letzteren, welche der Abspaltung des Gases günstig sei. Mir scheint diese Erklärung nicht ganz stichhaltig zu sein; denn da auch das Röhrchen, welches anfangs mit centrisch-symmetrischer Substanz gefüllt war, nach längerem Erhitzen etwa 48 % des plansymmetrischen Bromides enthielt, so müsste doch jetzt hier auch bedeutende Bromwasserstoffabspaltung auftreten, wenn eben die plansymmetrische Verbindung an sich Anlass zur Bildung dieses Gases gäbe. Thatsächlich aber tritt Bromwasserstoff gar nicht oder doch nur spurenweise auf. Es ist deshalb wohl richtiger, die kleine Zersetzung auf eine unbedeutende Verunreinigung des einen Ausgangsmaterials zurückzuführen, wie ich das ja auch bei den von mir verwendeten Substanzen beobachtet und begründet habe.

Bei der Umlagerung der analogen Chlortolane haben sich so grobe Störungen nicht bemerkbar gemacht, leider sind aber auch hier die Einzelversuche nicht zahlreich genug, um sie ausgiebig rechnerisch verwerten zu können. Dasselbe gilt für die übrigen noch untersuchten Substanzen.

Marburg a./L., chemisches Institut, August 1895.

Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege.

Von

A. E. Baur.

(Mitgeteilt von W. Muthmann aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Es wurde von dem Apparate Gebrauch gemacht, den die Herren Cohen und Bredig[1] („Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung") angaben. Untersucht wurde damit 1. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, aus dessen Lösung bei 40° durch Krystallisation ein Salz $Na_2HPO_4 + 7H_2O$ von Dufet[2]) erhalten worden ist. 2. HgJ_2, $2AgJ$, ein Salz, das bei ungefähr 50° einen Umwandlungspunkt unter Farbenänderung aufweist. Der Vorgang ist von Bellati und Romanese („Proprietà termiche vòtevoli di alcuni joduri doppi")[3]) kalorimetrisch und volumetrisch verfolgt worden.

1. Die beiden Hydrate des Natriumphosphates.

Ihr Koëxistenzpunkt in Berührung mit gesättigter Wasserlösung ergab sich zwischen 36·5° und 36·8° liegend. Das zweite Gefäss des Umwandlungselementes und das verbindende, an den Enden mit Baumwolle verstopfte U-Rohr waren mit fünfzigstel normaler Natriumphosphatlösung gefüllt. Die umkehrbaren Elektroden aus Quecksilber-Merkurophosphat funktionierten gut. Bei tüchtiger Rührung stellt sich das Gleichgewicht ungefähr nach einer halben Stunde ein. Folgendes sind die Ergebnisse zweier Beobachtungsreihen an zwei Elementen von ein wenig verschiedener Konzentration.

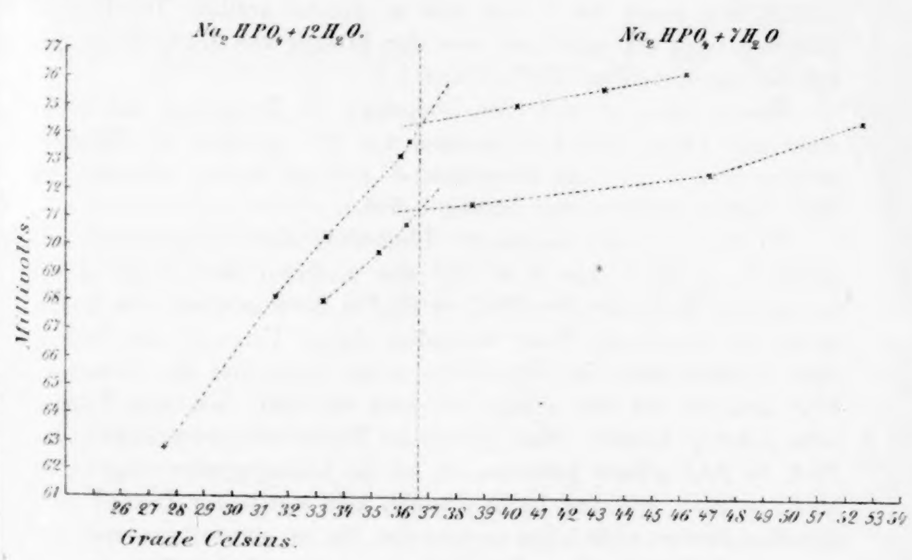
27·55°	— 0·0629 Volts	33·1 °	— 0·0680 Volts
31·60	— 0·0682	35·2	— 0·0698
33·3	— 0·0703	36·15	— 0·0708
36·0	— 0·0732	38·7	— 0·0715
36·3	— 0·0738	47·1	— 0·0727
40·1	— 0·0750	52·7	— 0·0746.
43·55	— 0·0757		
46·35	— 0·0762		

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 535 ff. (1894).

[2]) Bull. Soc. Mineral. de France **10** (1887).

[3]) Atti. Ist. Ven. (5), **6** (1880).

Graphisch veranschaulicht, erhält man aus diesen Zahlen die beiden beifolgenden Kurven, aus denen die Umwandlungstemperatur ohne weiteres ersichtlich ist.



2. HgJ_2, $2AgJ$.

Es gelang hier nur, festzustellen, dass ein Kurvenknick unterhalb 53° noch nicht eintritt. Leider liess sich das Gleichgewicht nicht über diese Temperatur hinaus mittels Messung elektromotorischer Kräfte verfolgen. Es rührt dies her von Vorgängen an der Elektrode, die sogleich erörtert werden sollen. Zuvor sei bemerkt, dass der Farbenwechsel des gelben Doppelsalzes nach rot, der in den Temperaturen um 50° herum sich vollzieht, wohl kaum als von Dimorphie herrührend angesehen werden kann, wie dies bis jetzt angenommen wurde. (Vergl. Lehmann, Molekularphysik, Bd. I, Polymorphismus.)

Man kann nämlich durch Alkohol, in dem sich HgJ_2 relativ leicht löst, dem Doppelsalz HgJ_2, $2AgJ$ allmählich alles Quecksilberjodid entziehen, so dass man durch Verbindungen von der Zusammensetzung HgJ_2, $3AgJ$; HgJ_2, $4AgJ$[1]) schliesslich zu einem Rückstand kommt, der aus blossem Jodsilber besteht. Nun wurde beobachtet, dass die Farbenänderung des gelben Doppelsalzes unter Alkohol in der gewöhnlichen prägnanten Weise nur dann eintritt, wenn der Alkohol zuerst

[1]) Solche Körper wollen Bellati und Romanese erhalten haben. Vgl. die schon citierte Abhandlung: „Proprietà termiche etc.“

mit Quecksilberjodid gesättigt wurde. Dies erklärt sich eben dadurch, dass bei 50° das Doppelsalz nicht, wie angenommen, in eine andere Modifikation übergeht, sondern in seine Bestandteile HgJ_2 und AgJ zerfällt, von denen der erstere sich im Alkohol auflöst. Die Farbenänderung nach rot rührt also von der Bildung von HgJ_2 durch Zerfall des kanariengelben $HgJ_2, 2AgJ$ her.

Ebenso befindet sich das Doppelsalz in Berührung mit seiner wässerigen Lösung bei Temperaturen von 25° aufwärts im Umwandlungsintervall[1]. Es liegt Doppelsalz $+ AgJ$ am Boden, während sich Doppelsalz $+ HgJ_2$ in der Lösung befindet.

Die Ursache nun, warum die Löslichkeit dieses Doppelsalzes und seiner Bestandteile nicht über 53° sich verfolgen lässt, liegt an der allmählichen Reduktion des HgJ_2 zu HgJ in Berührung mit dem Quecksilber der Elektrode. Zwar verhindert dieser Umstand den Eintritt eines Gleichgewichts im allgemeinen nicht, wenn erst die Lösung an HgJ gesättigt ist und solange sie noch an HgJ_2 bez. dem Doppelsalze gesättigt bleibt. Wenn jedoch die Reduktionsgeschwindigkeit des HgJ_2 zu HgJ grösser geworden ist, als die Lösungsgeschwindigkeit des HgJ_2, so kann, wie man leicht einsieht, kein stationärer Zustand mehr eintreten, bevor nicht alles zweiwertige Hg zu einwertigem reduziert worden ist. Dies ist nun den Beobachtungen nach bei Temperaturen oberhalb 53° leider der Fall. Sonst aber würde die Gegenwart von HgJ die Anwendung der Methode nicht verhindern, indem nur die Einstellung des Gleichgewichts im Verhältnis der Lösung zur Reduktionsgeschwindigkeit verzögert wird. (Sie dauert, wo sie sich abwarten lässt, zwischen 6—10 Stunden.)

In meinen Versuchen diente mir als zweite eine Kalomelelektrode. Die Werte, die ich erhielt, sind:

39·9°	—	0·0511 Volt
44·3	—	0·0725
50·0	—	0·1020
53·0	—	0·1176.

Trägt man diese Werte als Funktionen der Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, dass sie genau auf einer Geraden liegen. Das Doppelsalz wurde nach der Angabe von Bellati und Romanese (die citierte Abhandl. p. 1054) durch Zusammenreihen der nach der Formel abgewogenen Bestandteile mit etwas Alkohol hergestellt.

[1] Schon Meusel („Zur Kenntnis der Jodide“: Ber. **3**, 123) bemerkt: „Wasser bewirkt eine teilweise Entmischung bei dem Quecksilberjodid und Silberjodid.“ — Natürlich ist die Koëxistenz der drei festen Phasen nur im Umwandlungspunkte möglich.

Bestimmung einiger Leitfähigkeiten.

Von

A. E. Baur.

Es wurde gemessen: 1. die Leitfähigkeit einiger von Herrn Prof. Thiele dargestellter Tetrazolverbindungen, 2. die Ionengeschwindigkeiten von Rubidium und Cäsium aus den Perchloraten.

1. Die Messungen an den Tetrazolverbindungen ergaben:

Tetrazol CN_4H_2. Temp. 25°.

μ_{32}	— 3·89
μ_{64}	— 10·85
μ_{128}	— 14·98
μ_{256}	— 20·88
μ_{512}	— 27·06
μ_{1024}	— 37·96.

Es haben diese Zahlen nur einen angenäherten Wert, da das Minimum bereits im Verlauf einer halben Stunde infolge von Zersetzungen merklich zurückgeht. (Es können an den Elektroden Gasbläschen bemerkt werden.)

Amidotetrazolsäure $C_2H_6N_{10}$.
Grenzwert für Säuren mit 18 Atomen $\mu_\infty = 354$ (n. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch).
Temp. 25°.

v	μ	m	k
32	1·92	0·00545	0·000093
64	2·66	0·00751	0·000090
128	3·81	0·01076	0·000092
256	5·49	0·01550	0·000096
1024	11·61	0·0328	0·000108.

Azotetrazolnatrium $C_2N_{10}Na_2 + 5H_2O$. Temp. 25°.

μ_{32}	86·82	μ_{256}	100·6
μ_{64}	91·32	μ_{512}	102·8
μ_{128}	96·28	μ_{1024}	103·6

$\Delta = 16·8$.

Amidotetrazolsaures Natrium $CH_2N_5Na + 3H_2O$.

μ_{32}	78·67	μ_{256}	86·70
μ_{64}	81·77	μ_{512}	88·38
μ_{128}	84·14	μ_{1024}	93·27.

Die letzte Zahl ist auffallend; sie deutet wohl auf Zersetzungen hin.

2. Herr Bredig[1]) giebt in seiner Arbeit: „Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit“ für die Ionengeschwindigkeit von *K*, *Rb*, *Cs* bei 25° die Werte an: $K = 70{\cdot}6$, $Rb = 73{\cdot}5$, $Cs = 73{\cdot}6$.

Dieselben sind aus den Messungen an den Chloriden berechnet.

Erwägend, dass die eine grössere Löslichkeitsdifferenz zeigenden Perchlorate eine grössere Reinheit garantieren, bestimmte ich die Leitfähigkeit derselben bei 25°. Es fand sich:

$CsClO_4$	μ_{1024}	— 137·5
$RbClO_4$	μ_{1024}	— 134·9
$KClO_4$	μ_{1024}	— 129·9

Hieraus berechnet sich, indem $\mu_\infty = \mu_{1024} + 3$ (nach Bredigs Tabelle für d_v bei 25° in seiner citierten Abhandlung S. 198) angenommen wird, bei $K = 70{\cdot}6$ (Bredig):

ClO_4	— 62·3
Rb	— 75·6
Cs	— 78·2.

Uebrigens fand ich die Leitfähigkeiten der aus den mehrfach umkrystallisierten Perchloraten dargestellten, also sehr reinen Chloriden, wie folgt:

RbCl μ_{1024} — 143·7
Daher $\mu_\infty = 143{\cdot}7 + 3 = 146{\cdot}7$
$Rb = 76{\cdot}5$.

CsCl μ_{1024} — 146·5
Daher $\mu_\infty = 146{\cdot}5 + 3 = 149{\cdot}5$
$Cs = 79{\cdot}3$.

Beide Werte sind um eine Einheit grösser, als die aus den Perchloraten berechneten. Entweder wird man hier eine Einheit weniger, oder dort eine mehr zu μ_{1024} hinzufügen müssen. Die Differenzen jedoch, worauf es ankommt, sind beide Male dieselben.

Auf eine Untersuchung der Permanganate musste verzichtet werden, da sich das Minimum bei dem Rubidiumpermanganat als rückgängig erwies. Zugleich war ein geringer Farbenwechsel der Lösung zwischen den Elektroden des Widerstandsgefässes bemerkbar.

Anhangsweise sei noch aus meinen Messungen am Kaliumperchlorat und -permanganat wiedergegeben:

$KClO_4$	μ_{32}	— 101·16	$\Delta = 9{\cdot}4$	Temp. 18°
$KClO_4$	μ_{1024}	— 110·56		
$KMnO_4$	μ_{32}	— 114·5	$\Delta = 9{\cdot}5$	Temp. 25°
$KMnO_4$	μ_{1024}	— 124		

(**Bredig giebt für** $KMnO_4$: $\mu_{1024} - \mu_{32} = 123{\cdot}7 - 113{\cdot}7 = 10$. **Vergl.: Über die Molekulargrösse der Überschwefelsäure. Diese Zeitschr. 12, 233.**)

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 191 ff. (1894).

Referate.

1. Magnetische Eigenschaften der Körper bei verschiedenen Temperaturen von P. Curie (Ann. chim. phys. **5,** 289—405. 1895). Über einzelne Teile der Arbeit, die hier in ausführlichster Gestalt vorliegt, ist nach anderer Quelle bereits berichtet worden, so dass hier ein Hinweis auf die zusammenfassende Darstellung genügen muss. *W. O.*

2. Thermoelektrische Kräfte von Metallen und Legierungen zwischen den Temperaturen des Siedepunktes des Wassers und des Siedepunktes der flüssigen Luft von J. Dewar u. J. A. Fleming (Phil. Mag. **40,** 95—119. 1895). Es wurden 24 verschiedene Thermoketten aus Metallen oder Legierungen mit Blei zusammengestellt und zwischen den angegebenen Temperaturgebieten untersucht. Als Mass für die Temperatur diente ein Platinwiderstands-Thermometer, und die Verf. beschreiben die Einrichtung einer „Brücke", welche durch einfache Umschaltungen einerseits die thermoelektromotorischen Kräfte, andererseits den Widerstand des Platindrahtes zu messen erlaubte.

Die Ergebnisse sind zunächst in Tabellen gegeben, und die Verf. behalten sich die Erörterung der gewonnenen Zahlen für eine spätere Abhandlung vor. Nur erwähnen sie, dass keine von den Kurven eine genaue Parabel ist, wie dies die Theorie von Tait erwarten liess, sondern dass mancherlei Abweichungen vorkommen, die insbesondere beim Eisen, Antimon und Wismut auffällig sind. *W. O.*

3. Reduktion der Angaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas 59 III und 122 III, sowie aus Resistenzglas auf das Luftthermometer von Fr. Grützmacher (Ztschr. f. Instrumentenk. 1895, 250—262). Ausser dem schon seit einiger Zeit bekannten Borosilikatglas 59 III des Jenaer glastechnischen Laboratoriums sind aus der gleichen Stelle einige andere Glasarten hervorgegangen, die noch günstigere thermische Eigenschaften besitzen. Das Glas 122 III ist ein alkalifreies Baryt-Borosilikatglas, von dem Schott erwartet, dass es ohne thermische und säkulare Nachwirkung sein würde. Resistenzglas ist ein ziemlich reines Natronglas von Greiner und Friedrichs.

Das Ergebnis der an einer Anzahl Thermometer vorgenommenen Vergleichung ist, dass zwischen 0° und 100° das Glas 59 III eine negative Korrektion auf das Luftthermometer hat, deren grösster Wert —0·029 bei 30° liegt. Das Glas 122 III hat positive Korrektionen mit einem Maximum von +0·015 zwischen 60 und 65°; Resistenzglas endlich hat den Maximalwert —0·130 bei 40°. Letzteres ist also in dieser Beziehung das ungünstigste. Die gleiche Reihenfolge zeigen die Gläser bezüglich der Eispunktsdepression nach vorgängiger Erhitzung; diese beträgt bei dem ersten 0·03, bei dem zweiten nur 0·01 bis 0·02; Resistenzglas hat 0·09.

Somit ist das Glas 122 III in der That das beste Glas bezüglich seines thermischen Verhaltens; leider ist es ziemlich hart und bietet Schwierigkeiten bei der Bearbeitung vor der Lampe.

Die Untersuchung ist in der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Abteilung II, ausgeführt worden. *W. O.*

4. Überblick über den derzeitigen Zustand der Energetik von G. Helm (Wied. Ann. **55**, Beilage zu Heft 6. 1895). Um auf der diesjährigen Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte eine beabsichtigte Verhandlung über Energetik zu erleichtern und zu fördern, hat der Verf. auf die Aufforderung des Vorstandes der physikalischen Abteilung eine Zusammenstellung der wesentlichsten Gesichtspunkte des Gebietes veranstaltet, welche einen klaren Überblick über die Frage giebt. Der Ref. steht nicht an, diese Angelegenheit für die wichtigste zu erklären, welche die gesamte Physik, die Chemie eingeschlossen, zur Zeit zu bearbeiten hat, denn es handelt sich um nichts weniger, als die Umgestaltung der ganzen wissenschaftlichen Weltanschauung aus dem mechanistischen Materialismus heraus, und gleichzeitig um eine enorme Vereinfachung der wissenschaftlichen Methoden. *W. O.*

5. Über die innere Reibung der Lösungen von G. Jäger (Sitzungsbericht Wien. Akad. **103**, April 1894). Der Verf. stellt molekularhypothetische Betrachtungen an, welche wie gewöhnlich nur zu angenähert verifizierbaren Gleichungen führen, die eine strengere Prüfung nicht gestatten. Ferner erörtert er die Folgerungen aus einem früher von ihm aufgestellten Satze: „Die Gesamt-, sowie jede Teilenergie des Lösungsmittels wächst mit der Konzentration der Lösung derart, dass für gleich viel Molekeln des Gelösten der Energiezuwachs eine konstante Grösse ist.“ Zum Schluss polemisiert er gegen die Auffassung von Arrhenius über die innere Reibung (diese Ztschr. **1**, 285. 1887). *W. O.*

6. Über die elektrolytische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, insbesondere deren Abhängigkeit von der Temperatur von G. Jäger (Sitzungsber. Wien. Akad. **104**, Mai 1895). Auf Grund des eben angeführten Satzes von der Erhöhung der Energie des Lösungsmittels durch gelöste Stoffe entwickelt der Verf. eine Theorie des Temperatureinflusses auf die elektrolytische Leitfähigkeit, welche gleichfalls nicht ohne erhebliche Vernachlässigungen durchführbar ist, und welche ihn zu einer „Erklärung“ des von Kohlrausch gefundenen Ergebnisses führt, dass die Temperaturkurven eine Art von verzerrtem Spiegelbild der Leitfähigkeitskurven sind. *W. O.*

7. Über die Bestimmung der elektrischen Konstanten des Wassers von G. Gouré de Villemontée (Journ. de Phys. **4**, 293—301. 1895). Nach einer Angabe der Veränderlichkeit, welche die elektrische Leitfähigkeit des destillierten Wassers zeigt (wobei die entscheidenden Arbeiten von F. Kohlrausch nicht erwähnt werden), schildert der Verfasser seine Versuche, den Potentialunterschied Kupfer/Wasser zu messen. Nachdem er alle Einwände rein elektrischer Natur (Kapazität des Elektrometers, Isolierung, Vergleichseinheit etc.) berücksichtigt hat, bleiben ihm Unterschiede im Betrage von 0·1 bis 0·8 Volt übrig, die ihn zu dem

nicht eben neuen Ergebnis führen, dass destilliertes Wasser eine Flüssigkeit von unbestimmter Beschaffenheit bezüglich der hier in Betracht kommenden Grössen ist.

Da bekanntlich der Potentialunterschied zwischen einem Metall und einem Elektrolyt von der Konzentration der Ionen des ersten im Elektrolyt entscheidend abhängig ist, so kann dies Ergebnis als eine weitere Bestätigung der Anschauungen der neueren Elektrochemie angesehen werden. Notwendig war die Arbeit freilich nicht, da sich z. B. in den entsprechenden alten Arbeiten von Hankel reichliches Material findet, welches die gleiche Unbeständigkeit aufweist und daher in gleichem Sinne benutzt werden kann. *W. O.*

---

8. Bemerkung über einige flüssige gesättigte Amalgame von Gouy (Journ. de Phys. **4**, 320—321. 1895). Bei Gelegenheit anderer Arbeiten hat der Verf. den Gehalt einiger gesättigter Lösungen in Quecksilber bestimmt; die Ergebnisse sind: Eisen unlöslich, Kupfer 0·00001, Silber 0·0003, Gold 0·0013, Zinn 0·006, Wismut 0·012, Blei 0·013, Zink 0·018, Kadmium 0·040, Darcetsche Legierung 0·38. Die Zahlen bedeuten den Gesamtgehalt gelösten Metalls in der Gewichtseinheit der Legierung. Wie man sieht, sind die Löslichkeiten viel geringer, als man wohl bisher angenommen hat. Von Interesse ist die bedeutende Löslichkeitssteigerung in dem letztgenannten Metallgemisch. *W. O.*

---

9. Über Aureole und Schichtung beim elektrischen Lichtbogen und bei Entladungen in verdünnten Gasen von O. Lehmann (Wied. Ann. **55**, 361—388. 1895). Der Verf. beschreibt eine grosse Zahl interessanter und auffallender Erscheinungen bei den elektrischen Lichterscheinungen; leider eignen sich die Mitteilungen nicht zu einem Auszuge, und es muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. *W. O.*

---

10. Farbenphotographie durch Körperfarben und mechanische Farbenanpassung in der Natur von O. Wiener (Wied. Ann. **55**, 225—281. 1895). Ausser dem auf der Wienerschen Entdeckung stehender Lichtwellen fussenden Verfahren der Farbphotographie von Lippmann gab es noch einige ältere Methoden, welche weder durchsichtige Schichten, noch Spiegelung benutzen, da es bekanntlich möglich ist, zu einer Farbenwiedergabe auf Chlorsilberpapier zu gelangen. Es giebt daher Stoffe, welche sich unter dem Einflusse einer bestimmten Farbe in gleichem Sinne verfärben, und der Verf. hat sich die Frage vorgelegt, wie man sich einen solchen Vorgang erklären könne. Sein Gedanke, der diese Frage beantwortet, ist der folgende. Die dunkel gefärbten Schichten von teilweise zersetztem Chlorsilber, auf denen solche Farben entstehen, enthalten die verschiedenfarbigen „Photochloride“ Carey Leas gemischt; wirkt nun eine bestimmte Lichtart auf dieses Gemisch ein, so werden alle Photochloride zerstört, welche dieses Licht absorbieren, und das, welches gleiche Farbe hat, bleibt geschützt, da es die Strahlen zurücksendet. Dadurch entsteht ein gleichfarbiges Bild.

Zur Prüfung dieser Ansicht stellte der Verf. eine Anzahl gut ausgedachter Versuche an, die sie bestätigen. Diese Einzelheiten müssen in der Abhandlung nachgesehen werden, ebenso die sehr interessanten Anwendungen des Gedankens auf das biologische Problem der funktionellen Anpassung. *W. O.*

---

11. Systematische Gruppierung der chemischen Elemente von J. Thomsen (Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 190—193. 1895). Der Verf. giebt die untenstehende Gruppierung der Elemente, welcher er erhebliche Vorzüge vor der gebräuchlichen zuspricht.

Elektropositive Elemente.

HJ
Li 7·23 *Na*
Be 9·24 *Mg*
B 11·27 *Al*
C 12·28 *Si*
N 14·31 *P*
O 16·32 *S*
F $19{\cdot}35_5$ *Cl*

K 39·85 *Rb*
Ca 40·87 *Sr*
Sc 44·89 *Y*
Ti 48·91 *Zr*
V 51·94 *Nb*
Cr 52·96 *Mo*
Mn 55·— —
Fe 56·102 *Ru*
Co 59·103 *Rh*
Ni 59·107 *Pd*
Cu 63·108 *Ag*
Zn 65·112 *Cd*
Ga 69·114 *In*
Gr 72·119 *Sn*
As 75·120 *Sb*
Se 79·125 *Te*
Br 80·127 *J*

Cs 133
Ba 137
La 138
Ce 140
Ne 141
Pr 144
— —
Sm 150
— —
Gd 156
Trb 160
— —
Er 166
— —
Thu 171
Yb 173
— —
— —
Ta 183
W 184
— —
Os 191
Ir 193
Pt 195
Au 197
Hg 200
Tl 204
Pb 207
Bi 209
— —
— —

Elektronegative Elemente.

12. Über die mutmassliche Gruppe inaktiver Elemente von J. Thomsen (Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 283—288. 1895). Die Entdeckung des Argons veranlasst den Verf., seine Gedanken über die Anordnung der Elemente und ihre periodische Gesetzmässigkeit auszusprechen, welche sich wesentlich auf folgende Punkte beziehen. Erstens springen mit steigendem Atomgewichte die elektronegativen Eigenschaften plötzlich in die positiven über, während zwischen den letzteren und den ersteren ein allmählicher Übergang stattfindet. Thomsen hält nun dafür, dass z. B. zwischen Fluor und Natrium ein Element mit dem Atomgewicht 20 einzuschalten ist, welches weder positiv noch negativ ist und die Valenz Null besitzt; ebenso soll dem Lithium eines mit dem Atomgewicht 4 vorangehen, und weitere mit 36, 84, 132, 212, 292 sollen folgen. (Für das Argon mit dem Atomgewicht 40 ist hier allerdings kein Platz vorhanden.)

Ferner entwickelt der Verf. die bekannte (bisher vollkommen unfruchtbar gebliebene) Hypothese, dass die Elemente Verbindungen eines Urstoffes seien, und versucht eine geometrische, resp. analytische Darstellung der Abhängigkeit des „elektrochemischen Charakters“ e vom Atomgewicht in der Gestalt

$$e = \text{cotang}\, \frac{a-4}{16}\, \pi.$$

Ebenso stellt er die Valenz v durch einen Ausdruck von der Gestalt

$$v = 4f.\left(\sin \frac{a-4}{16}\, \pi\right)^2$$

dar. Diese Formeln gelten für die erste Gruppe vom Lithium bis zum Chlor; für die anderen sind andere Konstanten einzuführen.

„Durch die Annahme der Existenz der hier besprochenen inaktiven Elemente mit den Atomgewichten 4, 20, 36, 84, 132, 212 und 292 mit indifferentem elektrochemischen Charakter und der Valenz Null und durch die von mir gegebene Gruppierung der Elemente tritt die Periodizität in der Eigenschaft der Elemente als eine kontinuierliche Funktion hervor, und gleichzeitig erblickt man die Ursache der Ordnung in Gruppen von je zwei Reihen; denn jede Gruppe entspricht den vier Quadranten der kreisförmigen Ordnung. Man darf deshalb wohl annehmen, dass das periodische System durch diese Ergänzungen eine Form erhalten hat, die eine künftige mathematische Behandlung des Problems wesentlich erleichtern wird.“

O. W.

---

13. Vorläufige Untersuchung über die Hydrolyse der wässerigen Lösungen des Quecksilberchlorids von H. Arctowski (Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 178 bis 189. 1895). Im Anschlusse an das (inzwischen aufgegebene) „Prinzip der grössten Arbeit“ ist von Rousseau bei Gelegenheit einer Arbeit über die Bildung basischer Salze behauptet worden, dass nur solche Chloride in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten sein könnten, bei denen diese Reaktion unter Wärmeentwicklung erfolgt. Der Verf. zeigt, dass dies nicht zutrifft, und dass z. B. Lösungen von Quecksilberchlorid starke hydrolytische Spaltung zeigen, obwohl hier die Reaktion viel Wärme (— 194 K) verbraucht. Bringt man in die Lösungen dieses Salzes Marmor, so scheidet sich krystallisiertes Oxychlorid aus.

Zu dieser Thatsache giebt der Verf. Betrachtungen, die er als philosophische bezeichnet, die aber an Klarheit sehr viel zu wünschen übrig lassen. Für die Leser der Zeitschrift braucht nicht erst auseinandergesetzt zu werden, dass diese

Erscheinungen sich in völligem Einklange mit den Ergebnissen der energetischen Verwandtschaftslehre befinden, nach welcher, kurz gesagt, jeder mögliche Stoff auch wirklich vorhanden ist, wenn auch freilich oft in unmessbar geringen Mengen. Ansichten wie die S. 185, Anmerkung, ausgesprochene: „Bei dieser Gelegenheit muss ich anführen, dass das Chlorwasserstoffmolekül, welches als Reaktionsprodukt eben entstanden ist, notwendigerweise energischere Eigenschaften haben muss, als das in einer wässerigen Lösung dieser Säure existierende. In diesem Falle gehört es zum Wasser, in jenem dagegen ist es frei", gehören doch einer Zeit der Chemie an, die heute als überwunden bezeichnet werden muss. Ebenso finden sich bedenkliche experimentelle Bemerkungen. So wird mitgeteilt, dass reine Sublimatlösungen im Einschmelzrohre 48 Stunden auf 210° erhitzt Oxychlorid abscheiden, und dies Ergebnis wird dahin gedeutet, dass es sich um eine langsam fortschreitende Hydrolyse handelt; dass unter diesen Umständen bedeutende Mengen Alkali aus dem Glase aufgelöst werden, scheint nicht beachtet worden zu sein. Ähnlich wird wohl die vom Verf. angegebene Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit beim Aufbewahren zu deuten sein. *W. O.*

---

14. **Die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts** von H. Thiele (Dissert. Basel 1895. 43 S.). Es wurden an sehr sorgsam gereinigtem Material drei verschiedene Versuchsreihen vorgenommen: Wägung von Oxydul und Metall; Wägung von Kobaltchlorür und Metall und Wägung von Metall, Überführung in das Chlorid und Wägung des entsprechenden Silberchlorids. Die Ergebnisse, die seltsamerweise noch auf Sauerstoff = 15·96 bezogen sind (Cl = 35·37 und Ag = 107·66), betragen, auf den luftleeren Raum umgerechnet, Co = 58·826, 58·61 und 58·796, bez. 58·765 (je nachdem eine Korrektion für die Löslichkeit des Chlorsilbers vernachlässigt wird oder nicht). Die Versuche sind Dezember 1894 abgeschlossen und eingereicht worden, so dass die neue Arbeit von Winkler (**16**, 748) nicht hat berücksichtigt werden können. *W. O.*

---

15. **Über die Leitung der Elektrizität durch heisse Gase** von E. Pringsheim (Wied. Ann. **55**, 507—512. 1895). Wasserstoff, Luft und Kohlensäure wurden bei beginnender Rotglut für die benutzten Hilfsmittel, ein sehr empfindliches Galvanometer und elektromotorische Kräfte von 1·5 bis 15 Volt, leitend. Die Stromstärke konnte gut durch die Formel $i = \frac{e + ae^2}{w}$ dargestellt werden, wo e die elektromotorische Kraft und w eine dem Gasdrucke proportionale Grösse ist; a hängt von der Natur der Elektroden und der Stromrichtung ab.

Legt man die Veränderlichkeit in den Widerstand, so kann man schreiben $i = e/w'$, wo $w = w'(1 + ae)$ ist; für $e = 0$ wird $w = w'$, und w kann als der wirkliche Widerstand des Gases aufgefasst werden.

Erscheinungen von der Art einer Polarisation konnten beobachtet werden, wenn der Elektrodenabstand gering war. Dieselbe liegt wesentlich in den Elektroden; sie verschwindet bei offenem Kreise sehr langsam und kann noch beobachtet werden, wenn die Elektroden inzwischen abgekühlt waren. Ein Luftstrom zerstört sie. Es scheint sich ein Maximum der elektromotorischen Kraft der Polarisation herauszustellen, welches bis 0·5 Volt geht. Elektroden von Gold verhalten sich quantitativ wesentlich anders, als solche von Platin.

Der Verf. deutet die Gesamtheit dieser Erscheinungen auf eine elektrolytische Leitung der Gase und hält es für möglich, dass sich z. B. aus Wasserstoff positiv und negativ geladene Wasserstoffionen bilden. Der Ref. möchte nicht verfehlen, nach dieser letzten Richtung seine Bedenken auszudrücken. *W. O.*

---

16. **Die magnetische Drehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe** von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 1895, 255—264). Die Versuchsergebnisse sind: Amylen (Trimethyläthylen) 6·208; Hexylen (Methylpropyläthylen) 7·437; Oktylen (Heptyläthylen) 9·435; Diamylen 11·468; Diallyl 8·420; Dipropargyl 10·435; Isopren 7·615 und 7·443.

An diese Zahlen werden einige Vergleiche geknüpft, welche indessen kaum zu allgemeineren Ergebnissen führen. *W. O.*

---

17. **Über die latente Schmelzwärme** von H. Crompton (Journ. Chem. Soc. 1895, 315—327). Die molekulare Schmelzwärme, dividiert durch die absolute Schmelztemperatur oder die Entropieänderung beim Schmelzen, ergiebt sich nach dem Verf. annähernd proportional der Valenz. Allerdings wechseln die Quotienten der Entropie durch die Valenz zwischen 0·972 und 1·789, also nahezu wie 1 : 2. Dies gilt für die Metalle; für nichtmetallische Elemente besteht unmittelbar keine solche Beziehung, und man muss ziemlich weit abliegende Annahmen machen, um etwas derartiges wieder zu finden. Bei Schwefel und Phosphor ändert sich die Entropie umgekehrt wie die Valenz.

Für Verbindungen nimmt der Verf. eine besondere Art an, die Valenz zu berechnen, auf die hier nicht eingegangen werden soll, da die auf Grund dieser Rechnungsweise berechneten „Konstanten" im Verhältnis 1 : 3 verschieden sind. Auch auf die weiteren Schlüsse des Verf. muss verwiesen werden. *W. O.*

---

18. **Die Schmelzpunkte von Gemengen** von H. Crompton und Miss M. A. Whiteley (Journ. Chem. Soc. 1895. 327—337). Die vom Ref. (Lehrb. der allgem. Chemie I, 1025 ff.) gegebene Theorie des Schmelzpunktes von Gemengen wird (ohne Nennung des Autors) in etwas anderer Gestalt abgeleitet und mit einer von Crompton (in der vorstehend referierten Arbeit) gegebenen annähernden Regel verbunden. Die Versuche an einer Anzahl organischer Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt bestätigen die Theorie. *W. O.*

---

19. **Über die Elektrizitätsentwicklung durch Flüssigkeitsstrahlen** von H. Usener (Dissert. Bonn 1895. 41 S.). In Fortsetzung der Versuche von Lenard (**11**, 129) hat der Verf. die Erscheinung der Elektrisation beim Zerspritzen von Flüssigkeitsstrahlen bearbeitet, und er fasst seine Ergebnisse wie folgt zusammen:

„Fallende Tropfen elektrisieren die Luft, indem sie sich mit einer absorbierten Gashülle umgeben, die die gleiche und entgegengesetzte Ladung wie sie selbst annimmt; diese Gasschicht wird durch einen Fall auf ein Hindernis abgestreift und gelangt frei in die Luft, die dadurch eine Ladung zeigt.

Diese Bildung einer elektrischen Doppelschicht braucht eine messbare Zeit zu ihrer Entwicklung.

Diese Zeit hängt ab von der relativen Geschwindigkeit des Tropfens gegen die Luft.

Die Menge der in die Luft gelangenden freien Elektrizität ist dagegen unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der der Tropfen auffällt.

Eine Steigerung der Temperatur bringt eine Verstärkung der elektrischen Wirkung hervor.

Der Teil der Gasschicht, welcher elektrisch in die Luft gelangt, ist der an der Unterseite des Tropfens befindliche.

Die Gashülle muss sich im elektrolytisch dissociierten Zustande befinden; der Dissociationsgrad ist von dem im Wasser gelösten Stoffe abhängig, und zwar seiner Menge und seiner Qualität nach, indem die im Wasser befindlichen Ionen direkt die Elektrisierung des Gases beeinflussen.“ *W. O.*

---

20. Ein Wort über das Symmetriecentrum von F. Becke (Zeitschrift f. Krystallogr. **25**, 73—78. 1895). Gegenüber der Darstellung in der letzten Auflage von Groths physikalischer Krystallographie, nach welcher dem Symmetriecentrum keine selbständige Bedeutung zugesprochen wird, legt der Verf. dar, dass man sich dieses Begriffes an Stelle der Symmetrieebene in ganz entsprechender Weise bedienen kann, indem sich bei seiner Benutzung Symmetrieebenen ergeben, wie umgekehrt sich Symmetriecentra ergeben hatten.

Es wird nun analog der Grothschen Darstellung eine Ableitung der 32 Klassen mit Hilfe der Symmetrieaxe, des Symmetriecentrums und der Axe der zusammengesetzten Symmetrie durchgeführt, und es ergiebt sich, dass die Anschaulichkeit beiderseits ungefähr die gleiche, nur verschieden verteilt ist. Deshalb erscheint es dem Verf. besser, beide Begriffe nebeneinander zu benutzen, je nachdem der eine oder der andere sich zweckmässiger erweist. *W. O.*

---

21. Vergleichende Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester durch Salzsäure und durch Kali von B. van Dijken (Rec. Pays-Bas **14**, 106—120. 1895). Ähnlich wie Hemptinne (**13**, 561) hat der Verf. die beiden Verseifungsgeschwindigkeiten bestimmt und gleichfalls gefunden, dass sie nicht proportional sind. Die erhaltenen Zahlen für die Konstanten und ihr Verhältnis sind:

Methylacetat	0·0078	10·6	1350
Propylacetat	0·0057	5·6	980
i-Butylacetat	0·0055	4·6	900
i-Amylacetat	0·0039	4·3	1100
Äthylpropionat	0·0070	6·1	870
Äthylbutyrat	0·0046	3·5	760
Äthylisobutyrat	0·0046	3·2	700
Äthylisovalerat	0·0020	1·7	850.

W. O.

Berichtigungen.

Der Preis von Fock, Chem. Crystallography (**17**, 568) ist 5 s, nicht 12 s 6 d.

Zu Referat 62, **17**, 378 ist zu bemerken, dass auf die dort erwähnten Verhältnisse bereits durch Bredig (**13**, 309 Fussnote) hingewiesen worden ist.

Bd. **17**, 570, Zeile 4 v. o. ist zu lesen Czapski statt Szapski.

Experimentalbeitrag zur Birotation der Glykose.

Von

Heinrich Trey.

Seit der Entdeckung der Birotation der Glykose durch Dubrunfaut 1846[1]) ist auch die Ursache dieser Erscheinung wiederholt von seiten verschiedener Forscher zu ergründen versucht worden. Zur Erklärung des Phänomens nahmen einige von ihnen[2]) an, dass die Glykose in wässeriger Lösung aus der krystallinischen Modifikation in die amorphe übergehe, welche eine geringere spezifische Drehung besitze als erstere und in wässeriger Lösung sich ebenso bilden könne, wie beim Schmelzen, wobei aus der krystallinischen Glykose die amorphe entsteht. Zufolge einer andern Anschauung[3]) soll die Verringerung des anfänglichen Drehvermögens durch den Austritt des Krystallwassers aus dem krystallwasserhaltigen Hydrat bedingt werden, während wiederum eine Erklärung[4]) darin besteht, dass in der Flüssigkeit nach dem Lösen der Glykosekrystalle sich zunächst Molekelgruppen von aktivem Bau befinden sollen, Krystallmolekeln, deren Drehung noch zu derjenigen der Einzelmolekeln hinzukäme und die hohe Anfangsrotation hierdurch bewirkt werde, welche sodann durch den allmählich fortschreitenden Zerfall der Krystallmolekeln schliesslich die konstante molekulare Rotation gebe.

An diese Erklärungsversuche reiht sich sodann die in neuerer Zeit von E. Fischer[5]) vertretene und auch von andern Forschern adoptierte Anschauung, nach welcher der Traubenzucker zunächst sich als wasserfreie Verbindung $C_6H_{12}O_6$ in Wasser löst, allmählich in den siebenwertigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergeht und die Verminderung des Drehvermögens als eine Folge der Hydratisierung der Glykose erscheint. Nach E. Fischer sprechen die bisherigen Beobachtungen für die Annahme, dass die Birotation der Zuckerarten durch die im Laufe der

[1]) Compt. rend. **23**, 42; Ann. chem. (2) **18**, 99; Compt. rend. **42**, 228.

[2]) Erdmann, Journal f. prakt. Chem. (1855), 672; Pasteur, Compt. rend. **42**, 347; Dubrunfaut, Compt. rend. **42**, 739.

[3]) Béchamp, Compt. rend. **42**, 640; 896; Dubrunfaut, Compt. rend. **42**, 739.

[4]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 58.

[5]) Berichte **23**, 2626.

Zeit in wässeriger Lösung sich vollziehende Umwandlung der wasserfreien Verbindungen in wasserhaltige vor sich gehe, weil die letzteren ein anderes, geringeres Drehungsvermögen besitzen sollen, als erstere. Ferner führt E. Fischer als Stütze für diese Anschauung das Verhalten einiger Laktone an, welche ihr Rotationsvermögen unter Säurebildung ändern.

Das vorhandene experimentelle Material über die Birotation der Glykose, welches sowohl den angeführten älteren Erklärungsversuchen, wie auch der zuletzt citierten Annahme zu Grunde liegt, ist indes mehrfach von einander widersprechenden Angaben durchsetzt, welche wahrscheinlich dem Umstande ihre Entstehung verdanken, dass den Forschern einerseits differente Produkte von Traubenzucker als Ausgangsmaterial ihrer Untersuchungen gedient, andererseits die angewandten Methoden und Hilfsmittel während verschiedener Zeiten nicht die gleichen waren. Namentlich über das Verhalten der Glykose in alkoholischer Lösung weichen die in der Litteratur gegebenen Daten voneinander ab, indem z. B. nach Dubrunfaut[1]) die doppelte Anfangsdrehung der Glykose in einer Lösung in Methylalkohol sich nur länger erhalten soll, als in Wasser, während Horsin-Déon[2]) angiebt, dass in stark alkoholischer Lösung die Glykose ihre doppelt so grosse Anfangsdrehung ohne Rückgang behalte. Die Daten über das Rotationsvermögen des wasserhaltigen, wie des wasserfreien Traubenzuckers entbehren ebenfalls häufig der unerlässlichen Angaben, da nach O. Schmidt[3]) sowohl die Lösungen des Glykosehydrats, als auch die aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle des wasserfreien Traubenzuckers die Birotation zeigen, die Arbeiten der älteren Autoren jedoch nicht immer recht erkennen lassen, auf welche Modifikation der Glykose sich deren Drehungsvermögen bezieht.

Eine experimentelle Prüfung der vorhandenen Daten, resp. eine Erweiterung derselben, um eine sicherere Basis für die Beurteilung und Deutung dieses Phänomens zu erhalten, erschien demnach wünschenswert und um so mehr geboten, als die eingehende Bearbeitung des optischen Teils des Handbuchs der Stereochemie[4]) durch P. Walden überhaupt diesen Teil der Chemie neuerdings wieder in den Vordergrund des Interesses der Fachgenossen gestellt hat. Daher wurde vorliegende Arbeit auf den Vorschlag des Herrn Prof. Dr. P. Walden

[1]) Compt. rend. **42**, 228.
[2]) Bl. (2) **32**, 123.
[3]) Dissertation: Göttingen 1861.
[4]) Bischoff und Walden, Stereochemie.

unternommen, dem ich für die liebenswürdige Überlassung der optischen Apparate, namentlich des wertvollen grossen Landolt-Lippichschen Halbschattenapparats, wie für seine freundliche Unterstützung während der Ausführung der Arbeit an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Nach dem Vorhergehenden ist zunächst das Verhalten der Glykose in alkoholischer Lösung von Interesse, und habe ich darum zur Untersuchung des Drehungsvermögens der Glykose in solcher Lösung zuvor die Löslichkeit der krystallinischen, wasserfreien Modifikation in Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol bestimmt. Das hierzu wie zu den folgenden Versuchen benutzte chemisch reine Präparat stammte aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt, löste sich sowohl in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, wie in Methylalkohol beim Erhitzen klar auf und zeigte einen Schmelzpunkt von 144°. Die Bestimmung der Löslichkeit geschah in der Weise, dass eine aliquote Menge des Präparats mit dem entsprechenden Alkohol bei einer Temperatur von 17·5° 20 Minuten hindurch geschüttelt, filtriert und hierauf 20 ccm des Filtrats in einem zuvor gewogenen kleinen Glasschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und sodann das Schälchen mit dem Rückstande gewogen wurde. In Methylalkohol lösten sich hierbei in 100 ccm 1·25 g, in Äthylalkohol in 100 ccm 0·25 g Glykose. Eine überschüssige Menge Glykose mit dem entsprechenden Alkohol 15 Minuten hindurch gekocht, nach dem Erkalten filtriert, der Gehalt des Filtrats in gleicher Weise bestimmt, enthielten 100 ccm Methylalkohol 3·19 g, 100 ccm Äthylalkohol 1·42 g und 100 ccm Isobutylalkohol nur 0·23 g Glykose gelöst. Die Löslichkeit der Glykose ist also am grössten in Methylalkohol und nimmt mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols ab.

Durch diese besonders bei gewöhnlicher Temperatur relativ geringe Löslichkeit der Glykose in Alkoholen wird die Bestimmung der Anfangsrotation in denselben wesentlich erschwert. Denn wenn man selbst eine weit geringere Menge, als der Löslichkeit entspricht, zu lösen versucht, so gelingt es nicht, binnen kurzer Frist eine völlig klare Lösung zu erzielen. Vom Auflösen einer zuvor gewogenen Menge musste daher abgesehen werden, und wurde deshalb der Gehalt der Lösungen an Glykose bei den folgenden Versuchen in der Weise ermittelt, dass 20 ccm der jeweilig benutzten Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurde. Bei der späteren Anwendung von wässerigem Alkohol, wobei die Auflösung einer zuvor gewogenen Menge möglich war, ergaben die in einigen Fällen mit denselben Lösungen zur Kontrolle ausgeführten Gehaltsbestimmungen aus dem durch

Abdampfen erhaltenen Rückstand den gleichen Wert, mithin ist die Ermittelung der in Lösung vorhandenen Quantität Glykose durch Abdampfen der betreffenden Lösung für die Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens zulässig.

Um die Rotation des Traubenzuckers bei Abwesenheit von Wasser zu bestimmen, habe ich zunächst Methylalkohol angewandt. Denselben völlig wasserfrei zu erhalten verfuhr ich in der Art, dass ich das käufliche, von Kahlbaum bezogene Präparat, wie üblich, zuerst über Calciumoxyd und hierauf nochmals, nach Zusatz von Natrium, destillierte. Den Destillierkolben, sowie die Vorlage hatte ich durch Korkstopfen (Kautschuk wird von Methylalkohol angegriffen) luftdicht mit dem Kühlrohr verbunden, und leitete ich vor Beginn der Destillation, um eine jede Spur von Feuchtigkeit fernzuhalten, mittels eines mit dem Kolben verbundenen Chlorcalciumrohres, getrocknete Luft längere Zeit hindurch. Auch die Vorlage war hierbei, wie bei der darauffolgenden Destillation, gegen die äussere Luft durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Der auf diese Weise erhaltene Methylalkohol siedete bei einem Barometerstand von 746 mm bei 65·5°.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde das Drehungsvermögen der Glykose mit einem Landolt-Lippichschen von der Firma Schmidt & Haensch in bekannter vorzüglicher Ausstattung gelieferten Halbschattenapparat bestimmt, welcher die Benutzung eines 50 cm langen Rohres gestattet, eine sehr scharfe Einstellung ermöglicht und mittels einer Trommelvorrichtung eine Ablesung bis zu $^1/_{1000}$ Grad (Zehntausendstel Grade lassen sich noch schätzen) des in 400 Grade geteilten Kreises gestattet. Der Übersichtlichkeit wegen sind die erhaltenen Werte auf gewöhnliche Kreisgrade reduziert.

Die angewandte wasserfreie, trockene Glykose wurde, um das grösstmögliche Quantum in kurzer Zeit in Lösung zu bringen, vorher fein gepulvert und durch feinste Seiden-Gaze gebeutelt. Nachdem eine überschüssige Menge des Pulvers mit Methylalkohol eine gewisse, bei den verschiedenen Versuchen variierende Zeit hindurch geschüttelt worden, wurde schnell filtriert, die Lösung in das Polarisationsrohr gebracht und die Drehung ermittelt. Ein Teil der Flüssigkeit diente, wie schon angegeben, zur Gehaltsbestimmung an Glykose. Bei den folgenden Tabellen ist das Mittel aus zwei, während dreier Minuten gemachten Einstellungen als für die Mitte dieser Zeit gültig angenommen. Vor und nach den Einstellungen wurde jedesmal der Nullpunkt bestimmt und auf das Mittel aus beiden Bestimmungen der gefundene Winkel bezogen. Als Beginn des Vorgangs ist der Augenblick gerechnet wor-

den, in welchem der erste Tropfen des Alkohols mit dem Zucker in Berührung trat. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ ist berechnet nach dem Schema:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l.c}$$

c = Konzentration = Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm der Lösung,

α = der für gelbes Natriumlicht beobachtete Drehungswinkel,

l = Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Dezimetern.

Die Temperatur, bei welcher die Versuche angestellt wurden, war ca. 20°.

Versuch 1. Nach 30 Minuten langem Schütteln der Glykose mit Methylalkohol wurden 40 ccm des Filtrats in ein 50 ccm-Kölbchen gebracht, mit Methylalkohol bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt, mit dieser Lösung das 50 cm lange Rohr gefüllt und nach weiteren 30 Minuten die ersten Einstellungen gemacht. Die ursprüngliche Lösung enthielt in 100 ccm 1·2730 g Glykose. 60 Minuten nach Beginn der Reaktion ergab das Mittel aus zwei Beobachtungen einen Winkel von + 5·094°, welcher einer spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ von 100·04° entspricht. Dieselbe Lösung nach Verlauf von 21 Tagen zeigte einen Winkel von + 3·162° gleich einer Drehung $[\alpha]_D$ von 62·10°.

Versuch 2. 20 ccm der ursprünglichen Lösung in dasselbe 50 ccm-Kölbchen gebracht, 30 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten mit Methylalkohol bis zur Marke aufgefüllt und polarisiert ergab den Winkel + 1·584° einer Drehung von 62·22° entsprechend.

In absolutem Methylalkohol gelöst zeigt die Glykose also anfänglich eine Rechtsdrehung von ca. 100°, welche im Laufe der Zeit, sowie durch Kochen sogleich, auf den Wert 62° sich vermindert.

Zur Verifikation obiger Werte wurden noch zwei Versuche ausgeführt, die sich vom erst angegebenen nur dadurch unterscheiden, dass das Filtrat direkt, ohne es zu verdünnen, polarisiert wurde. Bei diesen wie den weiter folgenden Versuchen wurde ebenfalls ein Rohr von 50 cm Länge benutzt, und enthält die erste Kolumne die Zeit t der Beobachtung in Minuten, die zweite den aus je zwei, während dreier Minuten gemachten Einstellungen gefundenen Mittelwert des Drehungswinkels w, die dritte die diesem Winkel entsprechende spezifische Drehung $[\alpha]_D$. Wo die genannten Bedingungen modifiziert worden sind, ist es jedesmal besonders bemerkt.

Tabelle 1.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9580 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$
40	4·863°	101·52°
4665	2·974	62·09
9105	2·979	62·19

Tabelle 2.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·0775 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$
100	5·401°	100·26°
1015	3·993	74·13
12895	3·341	62·01

Wie man sieht, erhält man 40 Minuten nach Beginn des Vorgangs einen Anfangswert für $[\alpha]_D$ von 101·52° und als Mittel aus vier Versuchen einen Endwert von 62·13°.

Dieses Verhalten der Glykose, in absolutem Methylalkohol eine konstante Drehung von 62° zu geben, wovon der in wässeriger Lösung bisher gefundene Endwert von nahezu 50 erheblich abweicht, liess vermuten, dass die Endrotation in Abhängigkeit vom Lösungsmittel stehe. Es wurden daher in den folgenden Versuchen drei Volumina Methylalkohol mit einem Volumen Wasser, ein Volumen mit einem und ein Volumen mit drei Volumina Wasser gemischt und das Rotationsvermögen der Glykose in diesen Lösungen ermittelt. Bei diesen Versuchen gelangte eine zuvor gewogene Menge Glykose zur Anwendung, da in wässerigem Methylalkohol der Traubenzucker bedeutend leichter löslich ist, als in Methylalkohol allein, und es hierdurch ermöglicht wurde, auch die Anfangsdrehung bereits kurze Zeit nach der Auflösung zu bestimmen. Um auch die Geschwindigkeitskonstanten vorliegenden Vorganges zu ermitteln, habe ich die bekannte Formel von Wilhelmy[1]) $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}} = c.t$ angewandt und für die Berechnung des Wertes $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ die von W. Ostwald[2]) gegebene Tabelle benutzt. In dem Ausdruck $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ oder $\log b - \log (b-x)$ ist $b =$ dem ganzen durchlaufenen Winkel (beobachtete Anfangsdrehung minus beobachteter Enddrehung) gesetzt

[1]) Pogg. Ann. **81**, 413 u. 499.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **29**, 385.

und x = dem zur Zeit t beobachteten Winkel. Unter $t = \infty$ ist der nach passender Zeit als Mittel aus mehreren Einstellungen beobachtete Winkel der konstanten Drehung gegeben. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $C = \log b - \log (b - x)$ dividiert durch t ist die Zeit der Beobachtung t minus 5 Minuten genommen worden, weil die vollständige Lösung der Glykose 5 Minuten erforderte, der Vorgang mithin eine Verzögerung erleidet.

Tabelle 3.

In 100 ccm der Lösung (3 Volum Methylalkohol + 1 Volum Wasser) 1·0184 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
10	5·407°	106·28°	—	—
25	5·315	104·38	166	8·30
45	5·233	103·77	320	8·00
55	5·197	102·06	390	7·80
∞	2·957	58·07	—	—
				8·03

Tabelle 4.

In 100 ccm der Lösung (1 Volum Methylalkohol + 1 Volum Wasser) 1·0184 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
10	5·299°	102·06°	—	—
60	4·806	92·57	956	17·38
90	4·570	90·07	1493	17·56
130	4·307	82·95	2201	17·61
∞	2·804	54·01	—	—
				17·52

Tabelle 5.

In 100 ccm der Lösung (1 Volum Methylalkohol + 3 Volum Wasser) 1·0184 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
10	5·171°	101·55°	—	—
20	4·832	96·86	440	29·33
25	4·865	95·54	577	28·85
55	4·477	87·92	1426	28·52
230	3·258	63·98	6410	28·49
∞	2·691	52·84	—	—
				28·80

Die Glykose, in absolutem Methylalkohol gelöst (Tab. 2), ergiebt, die Geschwindigkeitskonstante in gleicher Weise berechnet, einen Wert für $C = 4·95$. Wenn dieser Wert auch nicht direkt mit den übrigen Konstanten vergleichbar ist, da die gelöste Glykosemenge eine andere ist, so lässt sich immerhin ersehen, dass die Geschwindigkeit des Rotationsrückgangs mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungen ebenfalls

zunimmt. Mit steigender Wassermenge vermindert sich aber auch ebenso der bei der Lösung in absolutem Methylalkohol gefundene Wert für die Enddrehung der Glykose von 62° successive um ca. 10 Einheiten.

Die hier gefundene Bestätigung der oben ausgesprochenen Voraussetzung liess erwarten, dass sich ähnliche Verhältnisse auch bei der Lösung der Glykose in Äthylalkohol ergeben würden. Zu dem Zweck wurde eine gewisse Menge Glykose durch Schütteln mit absolutem Äthylalkohol in Lösung gebracht und der Gehalt derselben an Glykose durch Abdampfen bestimmt. Eine dem ermittelten Gehalt gleiche Quantität wurde das andere Mal in zuvor mit Wasser verdünntem Äthylalkohol (1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser) gelöst. Die beiden nächsten Tabellen geben die für die Drehung gefundenen Werte.

Tabelle 6.

In 100 ccm der Lösung (Äthylalkohol) 0·2215 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$
20	1·145°	103·38°
45	1·057	95·44
885	0·978	88·31
5710	0·812	73·32
∞	0·691	62·42

Tabelle 7.

In 100 ccm der Lösung (1 Vol. Äthylalkohol + 1 Vol. Wasser) 0·2215 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$
10	1·182°	106·68°
15	1·160	104·69
35	1·079	97·38
45	1·050	94·77
55	1·013	91·43
∞	0·628	56·68

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten eignen sich die obigen Daten nicht, weil bei der geringen Grösse der Winkel die Beobachtungsfehler zu sehr ins Gewicht fallen, doch ist gleichwohl aus den vorliegenden Werten ersichtlich, dass die Drehungsverminderung der Glykose in absolutem Äthylalkohol noch langsamer vor sich geht, als in absolutem Methylalkohol, und dass, wie bei letzterem, durch Wasserzusatz gleichfalls eine Beschleunigung des Vorgangs bewirkt wird. Der Endwert ist ebenso geringer in mit Wasser verdünntem Äthylalkohol, als in absolutem, bei welchem er sich nur unerheblich grösser zeigt, als in absolutem Methylalkohol.

Zur Beurteilung dessen, ob auch das Drehungsvermögen des Hydrats der Glykose eine Änderung in alkoholischer Lösung erleidet, ist fol-

gendermassen verfahren worden. Dasselbe wie bisher angewandte Anhydrid wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser in das Hydrat übergeführt, welches, lufttrocken, einen Schmelzpunkt von 85° gab. Es wurden zuvor gewogene Mengen des Hydrats in absolutem Methylalkohol allein und in Methylalkohol, mit dem gleichen Volumen Wasser zuvor verdünnt, gelöst. Die Bestimmung der Rotation ergab folgende Werte. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ ist sowohl bezogen auf das Hydrat, wie für die diesem entsprechende Menge Anhydrid berechnet.

Tabelle 8.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·1422 g Glykosehydrat.

t	w	$[\alpha]_D$ ber. auf Hydrat	$[\alpha]_D$ ber. auf Anhydrid	$\log b - \log (b-x)$	C
10	5·813°	101·79°	111·96°	—	—
70	5·680	99·46	109·40	254	3·91
185	5·467	95·73	105·30	694	3·86
∞	3·468	60·72	66·79	—	—
					3·89

Tabelle 9.

In 100 ccm der Lösung (1 Volum Methylalkohol + 1 Volum Wasser) 1·1422 g Glykosehydrat.

t	w	$[\alpha]_D$ ber. auf Hydrat	$[\alpha]_D$ ber. auf Anhydrid	$\log b - \log (b-x)$	C
10	5·499°	96·29°	105·91°	—	—
25	5·319	93·14	102·45	330	16·50
100	4·741	83·02	91·31	1598	16·82
∞	3·036	53·16	58·47	—	—
					16·66

Man überzeugt sich, dass die beim Anhydrid gefundenen Verhältnisse auch für das Hydrat gelten. Wie bei jenem, erfolgt auch bei diesem der Rotationsrückgang in absolutem Methylalkohol viel langsamer, als in mit Wasser verdünntem, und ist auch hier die Enddrehung in diesem geringer, als in jenem. Bemerkenswert ist ferner die um ca. fünf Einheiten grössere Enddrehung des Hydrats (berechnet auf Anhydrid) gegenüber derjenigen des freien Anhydrids in absolutem Methylalkohol.

Stellt man die für nahezu gleiche Zeiten ermittelte spezifische Anfangsdrehung der Glykose mit der gefundenen spezifischen Enddrehung zusammen, so ergeben die für die verschiedenen untersuchten Lösungen gefundenen Werte folgende Rotationsverminderungen.

Glykoseanhydrid.

Methyalkohol	Methylalkohol + Wasser 3 + 1	Methylalkohol + Wasser 2 + 2	Methylalkohol + Wasser 1 + 3
Tabelle 1	Tabelle 3	Tabelle 4	Tabelle 5
101·52°	106·28°	102·06°	101·55°
62·14	58·07	54·01	52·84
39·38	48·21	48·05	48·71

Glykoseanhydrid		Glykosehydrat	
Äthylalkohol	Äthylalkohol + Wasser 1 + 1	Methylalkohol	Methylalkohol + Wasser 1 + 1
Tabelle 6	Tabelle 7	Tabelle 8	Tabelle 9
103·38°	106·68°	111·96°	105·91°
62·42	56·68	66·79	58·47
40·96	50·00	45·17	47·44

Es ist hieraus zu ersehen, dass die Birotation genannte Drehungsverminderung der Glykose (richtiger erscheint wohl die für dieselbe von Wheeler und Tollens[1]) vorgeschlagene Bezeichnung Multirotation), wenngleich die vorliegenden Beobachtungen, wie auch die folgenden, nur eine qualitative Bedeutung beanspruchen, vom jeweiligen Lösungsmittel abhängig ist. Da die Natur des Lösungsmittels überhaupt das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen beeinflusst, so steht obiges Verhalten der Glykose im Einklang mit den bekannten Thatsachen.

Die bereits beobachtete Verminderung der Anfangsdrehung des Traubenzuckers durch Alkalien[2]), wie auch durch andere inaktive Substanzen, Harnstoff, Ammoniumkarbonat und einige Phosphate[3]), gab den Anlass dazu, auch die Einwirkung einiger chemisch recht indifferenter, inaktiver Stoffe auf die Rotation der Glykose zu ermitteln, und zwar gelangten Diphenylamin, Naphtalin, Phenol, Succinimid und Harnstoff hierbei zur Anwendung. Sämtliche Verbindungen waren umkrystallisierte, chemisch reine Produkte und sind dieselben in Methylalkohol leicht löslich.

Die entsprechenden Versuche sind alle in folgender Weise ausgeführt worden. In einem 50 ccm-Kölbchen wurde eine gewisse Menge der betreffenden Substanz abgewogen, sodann mit einer durch Schütteln mit Methylalkohol und darauf folgendem Filtrieren hergestellten Lösung von Glykoseanhydrid das Kölbchen bis zur Marke gefüllt, durchgeschüttelt und nach erfolgter Lösung der im Kölbchen befindlichen Substanz polarisiert. Die Zeit, nach welcher die Zuckerlösung mit den betreffenden Verbindungen zusammengebracht worden, war bei allen Versuchen die gleiche und betrug 10 Minuten nach dem Zusammentreffen der Glykose mit dem Methylalkohol. Die durch dieses Verfahren bedingte geringe Konzentrationsänderung der Zuckerlösung ist nicht berücksichtigt und die Berechnung der erhaltenen Werte auf den Gehalt der ursprüng-

[1]) Ann. **254**, 310.
[2]) Jodin, Compt. rend. **58**, 613.
[3]) Pribram, Mag. **9**, 395.

lichen Glykoselösung bezogen worden. Der Gehalt an Glykose ist wie bei den früheren Versuchen durch Abdampfen eines Teils der Zuckerlösung bestimmt worden und als Beginn des Vorgangs, wie bisher, der Augenblick gerechnet, in welchem der Zucker mit dem ersten Tropfen des Methylalkohols zusammentraf. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante wurden, wie vordem, von der Zeit der Beobachtung 5 Minuten für die Auflösung der Glykose in Abzug gebracht. Die folgenden Tabellen enthalten die betreffenden Daten.

Tabelle 10.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·8504 g Glykose und 0·2725 g Diphenylamin.

t	w	$[\alpha_D]$	$\log b - \log (b - x)$	C
25	4·280°	100·65°	—	—
1350	3·786	89·04	1495	1·11
2700	3·457	81·30	2882	1·07
5490	2·983	70·16	6276	1·14
∞	2·583	60·75	—	—
				1·11

Die Anwesenheit von Diphenylamin verlangsamt also die Multirotation um ein Beträchtliches, und ist der gefundene Endwert ebenfalls geringer, als der für die Lösung des Glykoseanhydrids in Methylalkohol allein gefundene.

Tabelle 11.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9615 g Glykose und 0·1543 g Naphtalin.

t	w	$[\alpha_D]$	$\log b - \log (b - x)$	C
25	4·973°	103·44°	—	—
185	4·833	100·53	315	1·75
1595	4·010	83·41	2854	1·79
∞	2·974	61·86	—	—
				1·77

Auch durch Zusatz von Naphtalin wird die Drehungsänderung der Glykose verzögert. Der Endwert ist nur wenig kleiner, als der für die rein alkoholische Lösung ermittelte.

Tabelle 12.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·0210 g Glykose und 0·1525 g Phenol.

t	w	$[\alpha_D]$	$\log b - \log (b - x)$	C
25	5·368°	105·15°	—	—
40	5·327	104·35	84	2·40
1280	4·203	82·33	3400	2·67
∞	3·222	63·11	—	—
				2·54

Eine Verzögerung des Rotationsrückgangs wird durch Hinzufügen von Phenol ebenfalls bewirkt. Der Einfluss desselben auf den Endwert macht sich durch eine geringe Erhöhung desselben gegenüber dem vorigen bemerkbar.

Tabelle 13.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·8495 g Glykose und 0·3072 g Succinimid.

t	w	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
35	4·322°	101·75°	—	—
165	4·269	100·51	133	0·83
2590	3·610	84·99	2256	0·87
∞	2·565	60·38	—	—
				0·85

Durch Succinimid wird die Verminderung der Drehung in noch längeren Zeiträumen bewirkt, als bei den vorigen Versuchen. Die Enddrehung ist ebenfalls geringer.

Tabelle 14.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·0600 g Glykose und 0·1136 g Harnstoff.

t	w	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
25	5·493°	103·64°	—	—
1105	3·894	73·47	5619	5·11
1455	3·658	69·02	7773	5·36
∞	3·290	62·08	—	—
				5·24

Wie ersichtlich, scheint die Gegenwart von Harnstoff die Multirotation der Glykose am wenigsten zu beeinflussen. In Bezug auf die rein alkoholische Lösung ergiebt sich eine geringe Beschleunigung des Rotationsrückgangs und ist die konstante Drehung gleich derjenigen in Methylalkohol allein.

Stellt man auch hier die erhaltenen Anfangs- und Endwerte der untersuchten Lösungen zusammen, so erhält man folgende, bei Gegenwart der angewandten Verbindungen sich ergebende Drehungsverminderungen:

CH_3OH	$+ (C_6H_5)_2NH$	$+ C_{10}H_8$	$+ C_6H_5OH$	$+ C_2H_4(CO)_2NH$	$+ CO(NH_2)_2$
Tab. 1	Tab. 10	Tab. 11	Tab. 12	Tab. 13	Tab. 14
101·52°	100·65°	103·44°	105.15°	101·75°	103·64°
62·14	60·75	61·86	63·11	60·38	62·08
39·38	39·90	41·58	42·04	41·37	41·56
Geschwindigkeitskonstanten					
4·95	1·11	1·77	2·51	0·85	5·24

Im Vorhergehenden ist die Abhängigkeit des Rotationsrückgangs der Glykose vom Lösungsmittel, sowie der Einfluss auf dieselbe durch

chemisch recht indifferente, optisch inaktive Stoffe darzulegen versucht worden. Nunmehr soll der Nachweis erbracht werden, dass die Drehungsverminderung des Traubenzuckers durch die Gegenwart von Säuren ebenfalls eine Änderung erfährt. Bekannt ist ja, dass die Säuren starke Katalysatoren sind, und war daher zu erwarten, dass sie auch in diesem Falle, wenn man die Bedingungen so wählt, dass eine Zersetzung des Zuckers vermieden wird, eine Beschleunigung des Vorganges bewirken würden.

Bei den zu diesem Zweck angestellten Versuchen wurde ein kleiner Halbschatten-Apparat nach Laurent von Schmidt & Haensch benutzt, derselbe Apparat, welcher 1884 W. Ostwald zur Bestimmung der Inversionskonstanten der Säuren[1]) diente. Der Apparat ist für eine Rohrlänge von 20 cm eingerichtet und lässt seine Kreisteilung am Nonius Minuten ablesen.

Um einen Vergleich für die durch Säuren bedingte Beschleunigung des Rotationsrückgangs der Glykose gegenüber der einfachen Lösung derselben zu erhalten, habe ich zuvor die Drehung des Glykoseanhydrids in Wasser bestimmt. In einem 25 ccm-Kölbchen wurden 2·25 g der Substanz abgewogen, 10 ccm Wasser hinzugegeben, nach erfolgter Lösung bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und die Lösung dann in das 20 cm lange Polarisationsrohr gebracht. Die Zeit der Beobachtung in Minuten ist wie bisher auf den Beginn des Vorgangs, gerechnet vom Zusammentreffen des Wassers mit der Glykose, bezogen. Die Temperatur, bei welcher die Bestimmungen erfolgten, war ca. 20°.

Tabelle 15.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykose.

t	w	$[\alpha]_D$
5	18·57	103·17
10	18·25	101·39
20	16·93	94·06
30	16·03	88·89
40	15·07	83·72
50	14·08	78·22
∞	9·13	50·72

Der nächste Versuch wurde in gleicher Weise wie der vorige angesetzt, jedoch 5 Minuten nach Beginn der Reaktion zu den 10 ccm der Glykoselösung im Kölbchen 5 ccm Chlorwasserstoffsäure (1 Grammäquivalent Chlorwasserstoff im Liter enthaltend) hinzugefügt und dann mit Wasser bis zu 25 ccm aufgefüllt.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **29**, 385.

Tabelle 16.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykose und 0·7290 g Chlorwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$
10	14·06°	78·11°
20	11·03	61·28
30	10·17	56·50
40	9·55	53·06
50	9·50	52·78
∞	9·20	51·11

Man überzeugt sich, dass die Beschleunigung des Vorgangs durch Chlorwasserstoff ganz beträchtlich ist. Während in wässeriger Lösung in 10 Minuten die spezifische Rotation 101·39° beträgt, ist dieselbe in der gleichen Zeit durch Chlorwasserstoff bereits auf 78·11° heruntergegangen, um schon nach 50 Minuten fast den Endwert zu erreichen, in welcher Zeit die wässerige Lösung erst den Wert 78·22° giebt.

Unter denselben Umständen giebt das Glykosehydrat folgende Werte für die spezifische Drehung in Wasser allein und in Wasser plus Chlorwasserstoff.

Tabelle 17.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 5·9000 g Glykosehydrat.

t	w	$[\alpha]_D$ ber. auf Hydrat	$[\alpha]_D$ ber. auf Anhydrid
5	11·17°	94·66°	104·13°
15	10·43	88·39	97·22
25	9·55	80·93	89·02
35	9·02	76·44	84·08
45	8·57	72·63	79·88
60	7·95	67·37	74·11
∞	5·59	47·37	52·11

Tabelle 18.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 5·9000 g Glykosehydrat und 0·7290 g Chlorwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$ ber. auf Hydrat	$[\alpha]_D$ ber. auf Anhydrid
15	7·98°	67·73°	74·38°
25	6·97	59·07	64·97
35	6·00	50·85	55·93
45	5·77	48·90	53·78
60	5·68	48·14	52·95
∞	5·62	47·63	52·39

Auch in der Lösung des Glykosehydrats wird durch Chlorwasserstoff eine bedeutende Beschleunigung der Rotationsverminderung bewirkt.

Die hier gefundenen Daten lassen ersehen, dass der Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur einen sehr schnellen Verlauf nimmt, welcher

es nicht gestattet, unter diesen Bedingungen einigermassen genaue Werte, namentlich zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten, zu erlangen. Um den Einfluss der Säuren, sowie die verschiedene Wirkung verschiedener Säuren auf die Multirotation der Glykose bequem verfolgen zu können, galt es daher, die Versuchsanordnung so zu treffen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert wird. Bekanntlich ist dieses Ziel durch eine Temperaturerniedrigung zu erreichen und geschahen deshalb die folgenden Bestimmungen bei einer Temperatur von 3°. Um während der ganzen Beobachtungsdauer der entsprechenden Versuche diese Temperatur gleichmässig zu erhalten, wurde folgendermassen verfahren.

Durch ein grosses mit Stücken von Eis gefülltes Gefäss floss ein Wasserstrom, welcher aus diesem in ein kleineres, gleichfalls Eis enthaltendes gelangte und aus letzterem in den Wassermantel, mit welchem das Polarisationsrohr umgeben war, geleitet wurde. Die Temperatur wurde an einem unmittelbar beim Kühlrohr im abfliessenden Wasser befindlichen, in Zehntelgrade geteilten Thermometer abgelesen und durch Schraubenquetschhähne der Zu- und Abfluss des Wassers reguliert. Den Wassermantel des Polarisationsrohres hatte ich behufs Schutzes gegen den Einfluss der Flammen mit einer dicht schliessenden, mehrfachen Umwickelung von Asbestpappe versehen. Auf diese Weise gelang es mir, mit einmaliger Füllung der Gefässe mit Eis die gewünschte, nur um wenige Zehntelgrade schwankende Temperatur von 3° während ca. zweier Stunden zu erhalten. Konnte somit eine gleichmässige, niedrige Temperatur durch diese Anordnung erzielt werden, so machte sich jedoch hierbei der Übelstand geltend, dass sich auf der kalten Aussenseite der Deckgläschen des Polarisationsrohres der im Zimmer vorhandene Wasserdampf kondensierte und dadurch die Beobachtung unmöglich werden liess. Dieses Hindernis habe ich beseitigt, indem ich von einer Glasröhre kurze Teilchen absprengte, dieselben mit um ein Geringes längeren Stückchen Kautschukschlauchs überzog und vor und hinter dem Polarisationsrohr einschaltete. Die das Glasröhrchen überragenden Enden des Kautschukschlauchs zogen sich zusammen, es wurde hierdurch einerseits eine Art ringförmigen Troges gebildet, welcher zur Aufnahme von einigen kleinen Stückchen Chlorcalcium diente, andererseits das Polarisationsrohr dadurch gegen die äussere Luft völlig abgeschlossen. Die Dimensionen der mit Gummischlauch überzogenen Glasröhrchen waren natürlich so gewählt, dass sie genau in die zur Unterlage des Polarisationsrohres dienende Rinne passten und die richtige Lage desselben nicht beeinträchtigten. Die Einschaltung derselben konnte in wenigen Augenblicken vollzogen werden, so dass durch diese Mani-

pulation keine erhebliche Verzögerung der Bestimmungen eintrat und die Durchsichtigkeit der Deckgläschen während der ganzen Beobachtungsdauer erhalten blieb.

Die Ausführung der Versuche selbst geschah in folgender Art.

Nachdem das aufs feinste gepulverte und gebeutelte Glykoseanhydrid, dasselbe, welches bisher zur Anwendung gelangte, in einem genau kalibrierten, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen 25 cm-Kölbchen abgewogen worden, wurde dieses, sowie das Fläschchen, welches das zur Lösung und Auffüllung dienende Wasser enthielt, und auch das Gefäss mit der betreffenden Säure in eine Glasschale gebracht, in welcher sich Wasser befand, dessen Temperatur durch Eis auf 3° erhalten wurde. Nach ca. 20 Minuten, der Zeit, die erforderlich war, um den Inhalt der Gläschen auf 3° zu bringen, wurden mittels Pipette 10 ccm des vorgekühlten Wassers in das Kölbchen gegeben und durch Hin- und Herschwenken desselben, ohne es aus dem Wasserbade zu nehmen, die Lösung der Glykose bewirkt. 5 Minuten, nachdem der erste Tropfen Wasser mit der Glykose zusammengetroffen, wurden entweder 10 ccm der vorgekühlten Säure (1 Gramm-Äquivalent Säure in einem, resp. in 4 Litern enthaltend) oder für die entsprechenden Parallel-Versuche mit Wasser allein, 10 ccm Wasser hinzugefügt, hierauf mit vorgekühltem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und die Lösung dann sofort ins 20 cm lange Polarisationsrohr gebracht. Der Wassermantel desselben war durch einen Gummischlauch mit dem Kühlgefäss in der Art verbunden, dass in aufrechter Stellung des Rohres ebenfalls eine Umspülung desselben mit Wasser von 3° stattfinden konnte, wodurch es ermöglicht wurde, auch bei der Füllung des Rohres bis zur ersten Beobachtung, wie während der ganzen Versuchsdauer, die Temperatur der Lösung auf 3° zu erhalten.

In den folgenden Versuchen ist t = der Zeit der Beobachtung in Minuten, gerechnet vom Zusammentreffen der Glykose mit dem ersten Tropfen Wasser, w = dem zur Zeit t beobachteten Winkel (während zweier Minuten wurden drei Einstellungen gemacht und das Mittel derselben für die Mitte dieser Zeit gültig angenommen), $[\alpha]_D$ wie bisher die spezifische Drehung. Unter $t = 5$ Minuten ist das Mittel aus je vier zur Bestimmung der Anfangsdrehung der Lösung der Glykose in Wasser allein bei 3° bereits 5 Minuten nach Beginn des Vorgangs beobachteten Winkeln gegeben, während unter $t = \infty$ der nach passender Zeit bestimmte jeweilige Endwert angeführt ist. Jede Tabelle ist mit dem zugehörigen Endwerte berechnet worden, und bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante C 5 Minuten für die Auflösung der Glykose

und den Beginn der Reaktion von der Zeit der Beobachtung in Abzug gebracht. In den Versuchsreihen wurden alle Bestimmungen doppelt ausgeführt und das Mittel aus beiden zur Berechnung der übrigen Werte benutzt.

Tabelle 19.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Glykoseanhydrid.

t	w I	w II	Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b-x)$	C
5	—	—	9·27°	103·00°	—	—
55	8·87°	8·83°	8·85	98·33	405	8·10
65	8·82	8·72	8·77	97·44	487	8·12
75	8·72	8·62	8·67	96·33	591	8·44
85	8·58	8·57	8·58	95·33	686	8·58
95	8·55	8·47	8·51	94·56	762	8·47
105	8·47	8·38	8·43	93·67	851	8·51
∞	4·55	4·55	4·55	50·56	—	—
						8·37

Tabelle 20.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Glykoseanhydrid und 0·3645 g Chlorwasserstoff.

t	w I	w II	Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b-x)$	C
5	—	—	9·27°	103·00°	—	—
25	8·60	8·57°	8·59	95·44	677	33·85
35	8·35	8·22	8·29	92·11	1014	33·80
55	7·58	7·73	7·66	85·11	1817	36·34
65	7·35	7·52	7·44	82·67	2136	35·60
75	7·18	7·23	7·21	80·11	2498	35·69
85	7·00	7·10	7·05	78·33	2768	34·60
95	6·78	6·85	6·82	75·78	3190	35·44
105	6·58	6·72	6·65	73·89	3529	35·29
∞	4·58	4·54	4·56	50·67	—	—
						35·08

Tabelle 21.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Glykoseanhydrid und 0·4903 g Schwefelsäure.

t	w I	w II	Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b-x)$	C
5	—	—	9·27°	103·00°	—	—
35	8·42°	8·37°	8·40	93·33	887	29.57
45	8·13	8·10	8·12	90·22	1216	30·40
55	7·98	7·90	7·94	88·22	1441	28·82
65	7·75	7·65	7·70	86·22	1761	29·35
75	7·52	7·53	7·53	83·67	2003	28·61
85	7·33	7·20	7·27	80·78	2400	30·00
95	7·17	7·12	7·15	79·44	2597	28·96
105	7·12	6·87	7·00	77·78	2857	28·57
∞	4·57	4·55	4·56	50·67	—	—
						29·29

Tabelle 22.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Glykoseanhydrid und 1·4580 g Chlorwasserstoff.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log(b-x)$	C
5	—	—	9·27°	103·00°	—	—
25	7·43°	7·70°	7·57	84·11	1965	98·25
35	6·90	7·03	6·97	77·45	2946	98·00
45	6·33	6·67	6·50	72·22	3905	97·62
55	6·00	6·18	6·09	67·67	4961	99·22
65	5·67	5·75	5·71	63·44	6240	104·00
75	5·35	5·55	5·45	60·56	7399	105·70
85	5·20	5·27	5·24	58·22	8633	107·91
95	5·02	5·17	5·10	56·67	9702	107·80
∞	4·58	4·62	4·60	51·11	—	—
						102·31

Tabelle 23.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Glykoseanhydrid und 1·9612 g Schwefelsäure.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log(b-x)$	C
5	—	—	9·27°	103·00°	—	—
25	7·65°	7·60°	7·63	84·78	1825	91·25
35	7·15	7·17	7·16	79·07	2529	84·30
45	6·62	6·65	6·64	73·78	3470	86·75
55	6·05	6·57	6·31	70·11	4193	83·86
65	5·98	5·75	5·87	65·22	5397	89·95
75	5·55	5·62	5·59	62·11	6381	91·16
85	5·42	5·40	5·41	60·11	7156	89·45
105	5·10	5·05	5·08	56·44	9087	90·87
∞	4·45	4·53	4·49	49·89	—	—
						88·45

Tabelle 24.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Glykoseanhydrid und 2·5200 g Oxalsäure.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log(b-x)$	C
5	—	—	9·27°	103·00°	—	—
25	8·52°	8·40°	8·46	94·00	815	40·75
35	8·35	8·08	8·22	91·33	1090	36·33
55	7·70	7·55	7·63	84·78	1849	36·98
65	7·25	7·20	7·23	80·33	2451	40·85
75	6·92	6·97	6·95	77·22	2929	41·84
85	6·73	6·75	6·74	74·89	3324	41·55
95	6·55	6·53	6·54	72·67	3739	41·54
105	6·28	6·38	6·33	70·33	4221	42·21
∞	4·52	4·55	4·54	50·44	—	—
						40·26

Tabelle 25.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
5	—	—	19·03°	105·72°	—	—
35	18·20°	18·43°	18·32	101·78	323	10·77
45	18·02	18·32	18·17	100·94	394	9·85
55	17·95	18·00	17·97	99·83	491	9·82
65	17·70	17·83	17·77	98·72	590	9·83
75	17·52	17·60	17·56	97·56	697	9·96
85	17·28	17·30	17·29	96·06	837	10·46
95	17·13	17·12	17·13	95·17	924	10·27
∞	9·10	9·12	9·11	50·61	—	—
						10·14

Tabelle 26.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 1·4580 g Chlorwasserstoff.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
5	—	—	19·03°	105·72°	—	—
35	13·85°	13·75°	13·80	76·67	3244	108·13
45	12·75	12·90	12·83	71·28	4245	106·12
55	11·98	12·03	12·01	66·72	5320	106·40
65	11·37	11·33	11·35	63·06	6432	107·20
75	10·78	10·90	10·84	60·22	7543	107·76
85	10·60	10·60	10·60	58·89	8185	102·31
95	10·32	10·17	10·25	56·94	9329	103·66
105	10·02	10·00	10·01	55·06	10344	103·44
∞	9·08	9·10	9·09	50·50	—	—
						105·63

Tabelle 27.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 1·9612 g Schwefelsäure.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log (b - x)$	C
5	—	—	19·03°	105·72°	—	—
25	15·87°	15·77°	15·82	87·89	1700	85·00
35	14·73	14·72	14·73	81·83	2471	82·36
45	13·85	13·57	13·71	76·17	3342	83·55
55	13·08	12·97	13·03	72·39	4040	80·80
65	12·32	12·30	12·31	68·39	4922	82·03
75	12·12	11·63	11·88	66·00	5552	79·31
85	11·35	11·23	11·29	62·72	6596	82·45
95	11·30	10·82	11·06	61·44	7082	78·65
∞	9·05	9·18	9·12	50·67	—	—
						81·77

Tabelle 28.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 2·5200 g Oxalsäure.

t	w I	w II	w Mittel	$[\alpha]_D$	$\log b - \log(b-x)$	C
5	—	—	19·03°	105·72°	—	—
35	16·57°	16·75°	16·66	92·56	1187	39·57
45	15·95	16·12	16·04	89·11	1559	38·98
55	15·38	15·50	15·44	85·78	1954	39·08
65	14·78	14·98	14·88	82·67	2357	39·28
75	14·42	14·65	14·54	80·78	2621	37·44
85	13·72	13·98	13·85	76·94	3202	40·03
95	13·52	13·53	13·53	75·17	3516	39·07
105	13·13	13·10	13·12	72·89	4051	40·51
∞	9·13	9·10	9·12	50·67	—	—
						39·25

In den vorstehenden Tabellen zeigen die Werte der letzten Kolumne nicht überall die genügende Konstanz, indem die einzelnen Werte vom Mittel mehrfach um einige Prozente abweichen, doch konnte ich unter den Umständen, unter welchen ich arbeitete, trotz grösster Sorgfalt keine genaueren Resultate erzielen. Gleichwohl sind die wahrscheinlich durch kleine Ungleichheiten der Temperatur und die unvermeidlichen Versuchsfehler verursachten Schwankungen nicht so erheblich, dass das Endergebnis dadurch wesentlich beeinflusst wird, welches zeigt, dass die Multirotation der Glykose bei der Einwirkung von Säuren eine völlige Analogie mit anderen zeitlich langsam verlaufenden chemischen Vorgängen (Zersetzung des Methylacetats, Inversion des Rohrzuckers u. a.) aufweist. Auch hier ist die Geschwindigkeit des Vorgangs durch die Affinitätsgrössen der Säuren bedingt, von der Natur und Menge derselben abhängig und steht ebenfalls unter dem Einfluss der Temperatur. — Der Übersichtlichkeit wegen stelle ich die für die wässerige Lösung der Glykose wie für die auf dieselbe angewandten Säuren erhaltenen Konstanten in folgender Tabelle zusammen.

Wasser allein	+ Chlorwasserstoff	+ Schwefelsäure	+ Oxalsäure
In 100 ccm 4·5000 g Glykoseanhydrid, $^1/_{10}$-norm. Säure.			
8·37	35·08	29·29	—
In 100 ccm 4·5000 g Glykoseanhydrid, $^4/_{10}$-norm. Säure.			
8·37	102·31	88·45	40·26
In 100 ccm 9·000 g Glykoseanhydrid, $^4/_{10}$-norm. Säure.			
10·14	105·63	81·77	39·25

Berechnet man das Verhältnis, in welchem die Geschwindigkeit des Vorgangs durch die Gegenwart der Säure vermehrt wird, d. h. dividiert man die Konstanten jeder Horizontalreihe vorstehender Tabelle durch die erste, der wässerigen Glykoselösung entsprechende Zahl, so erhält man folgende Werte:

H_2O	HCl	H_2SO_4	$C_2H_2O_4 + H_2O$
1	4·19	3·50	—
1	12·22	10·57	4·81
1	10·41	8·06	3·87

Wie man sieht, ergiebt sich für die drei Säuren Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Oxalsäure hinsichtlich deren beschleunigender Wirkung auf den Rotationsrückgang der Glykose dieselbe Reihenfolge, wie sie die von W. Ostwald bestimmten Affinitätskoëffizienten der Säuren erwarten liess, und erweist sich diese Beziehung auch für verschiedene Verdünnungsgrade, wie aus vorstehender Zusammenstellung hervorgeht, gültig.

Das Ergebnis für den Einfluss der Säuren in wässeriger Lösung legte es nahe, denselben auch in rein alkoholischer Lösung der Glykose zu verfolgen. Entsprechend dem geringeren Dissociationsgrad der Säuren in Alkoholen liess sich erwarten, dass, wenn hier überhaupt eine Beschleunigung des Vorgangs bewirkt wird, dieselbe in weit geringerem Masse stattfinden müsste, als bei der Lösung in Wasser.

Zu dem Behufe sättigte ich in vorher beschriebener Weise dargestellten Methylalkohol bei niedriger Temperatur mit durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff. Um die Lösung frei von Wasser zu erhalten, war das Absorptionsgefäss gegen die äussere Luft durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. (Methylalkohol wurde gewählt, weil bekanntlich in demselben die Dissociation des Chlorwasserstoffs am stärksten ist.) Durch Titration mittels $^1/_{20}$-norm. Barytwassers bestimmte ich den Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoff und brachte dieselbe durch Verdünnung mit absolutem Methylalkohol auf die gewünschte Konzentration. — Zu 40 ccm auf vorhin beschriebene Weise hergestellter Lösung von Glykoseanhydrid in absolutem Methylalkohol im 50 ccm-Kölbchen (Gehalt an Glykose durch Abdampfen bestimmt) wurden 35 Minuten nach Beginn der Lösung 5 ccm chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohols (1 Gramm-Äquivalent HCl in 1 Liter Methylalkohol) hinzugefügt. Hierauf wurde das Kölbchen bis zur Marke mit Methylalkohol aufgefüllt, die Lösung durchgeschüttelt, ins 50 cm-Rohr des grossen Apparats gebracht und polarisiert. Ich erhielt folgende Werte:

Tabelle 29.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9372 g Glykoseanhydrid 0·3645 g Chlorwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$
60	2·837°	60·54°
120	2·483	52·99
405	1·327	28·32
4695	0·250	5·34
4755	0·036	0·77

Hierauf wurden 5 ccm (1 Gramm-Äquivalent *HCl* in 5 Liter Methylalkohol) nach 20 Minuten in sonst gleicher Weise wie soeben mit der Glykoselösung zusammengebracht. Diese Lösung ergab:

Tabelle 30.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·8608 g Glykoseanhydrid und 0·0729 g Chlorwasserstoff.

30	3·116°	72·40°
40	2·869	66·66
50	2·704	62·83
275	2·644	61·43
3320	1·697	39·43
28800	0·221	5·11

Eine abgewogene Menge des Glykosehydrats in 40 ccm Methylalkohol gelöst, bereits 5 Minuten nach Beginn der Lösung mit 5 ccm (1 Gramm-Äquivalent *HCl* in 1 Liter Methylalkohol) versetzt und zu 50 ccm mit Methylalkohol ergänzt, wies bei der Polarisation folgende Werte auf:

Tabelle 31.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·1422 g Glykosehydrat und 0·3645 g Chlorwasserstoff.

		auf Anhydrid ber.
25	3·439°	66·24°
40	3·367	64·85
1410	0·671	12·90
8650	0·358	6·90

Aus den obigen Tabellen geht hervor, dass durch Chlorwasserstoff in Methylalkohol das Glykoseanhydrid, sowie das Glykosehydrat eine Zersetzung erleidet, indem der Wert $[\alpha]_D$ für die spezifische Drehung sich allmählich der Null nähert, ein Ergebnis, welches auf den ersten Blick befremdlich erscheint. Geben der erste und dritte Versuch der Annahme Raum, dass nur der relativ hohe Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoff die zersetzende Wirkung ausübe, so kann beim zweiten Ver-

auch dieser Umstand jedenfalls nicht in Betracht kommen, da hier der Chlorwasserstoff weniger als 1 Prozent von der gelösten Glykosemenge ausmacht. Eine so weit gehende Einwirkung des Chlorwasserstoffs, namentlich bei so starker Verdünnung, war um so weniger zu erwarten, als die zur Kontrolle des Wertes der konstanten (End)rotation aufgehobenen wässerigen, mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösungen nach vier Monate langem Stehen noch die früher gefundenen Werte aufwiesen, hier also eine Zersetzung der Glykose, selbst bei dem Verhältnis dieser zum Chlorwasserstoff wie 3 : 1 nicht eingetreten war. Da die Substanz ihre optische Aktivität einbüsst, so ist die Einwirkung des Chlorwasserstoffs in diesem Falle eine sehr tiefgehende.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit lassen sich in folgendem kurz zusammenfassen:

Die Glykose zeigt wie in Wasser, so auch in den Lösungen in absolutem Methyl- und Äthylalkohol die Erscheinung der Multirotation, doch vollzieht diese sich in denselben bedeutend langsamer, als in der wässerigen Lösung.

Der Rotationsrückgang ist in den alkoholischen Lösungen geringer, als in der wässerigen, und ergiebt die konstante (End)drehung in jenen einen höheren Wert, als in dieser.

In der Lösung in absolutem Äthylalkohol ist der Anfangswert der Drehung höher, als derjenige in der Lösung in absolutem Methylalkohol. Auch der Endwert ist im ersten Falle grösser als im zweiten.

Durch Zusatz von Wasser zu den alkoholischen Lösungen entsprechend der Menge des Wassers zum Alkohol wird der Vorgang beschleunigt, der Rotationsrückgang grösser und der Endwert geringer. Diese Beziehungen ergeben sich sowohl für das Glykoseanhydrid, als auch für das Hydrat.

Chemisch indifferente, optisch inaktive Substanzen bewirken in der Lösung des Glykoseanhydrids in Methylalkohol im allgemeinen eine Verzögerung des Vorgangs und eine geringe Erhöhung des Endwertes gegenüber der rein alkoholischen Lösung. Die gesamte Drehungsverminderung ist hierbei nahezu gleich der in absolutem Methylalkohol.

Säuren bewirken in der wässerigen Lösung des Glykoseanhydrids wie in derjenigen des Hydrats eine Beschleunigung der Rotationsänderung.

Beim Glykoseanhydrid erfolgt die Beschleunigung des Vorgangs durch Säuren in einer Reihenfolge, wie diese bei rein chemischen Vorgängen entsprechend den Affinitätskoëffizienten der Säuren sich ergeben hat.

In der Lösung in absolutem Methylalkohol wirkt Chlorwasserstoff, selbst in sehr geringer Menge, zersetzend ein, sowohl auf das Glykoseanhydrid, wie auch auf das Hydrat.

Wenngleich für das vorliegende experimentelle Material zur Bi- oder Multirotation der Glykose keineswegs der Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird, und die in demselben dargelegten Beziehungen auch nur qualitativ aufgefasst werden können, so erscheint es wenigstens doch genügend als Ausgangspunkt zu einer Diskussion über die Frage, ob eine während des Rotationsrückganges stattfindende Hydratisierung der Glykose als Ursache des Phänomens anzunehmen sei.

Scheinen schon die in alkoholischer Lösung durch successiven Wasserzusatz bewirkten Änderungen der Drehungsverminderung der Glykose die Annahme einer einfachen Hydratisierung derselben, d. h. einer Anlagerung von einer Molekel Wasser auszuschliessen, indem es nicht recht plausibel ist, warum mit steigender Wassermenge die Hydratbildung sich schneller vollziehen soll, so ist die in absolutem Methyl-, sowie Äthylalkohol ebenfalls stattfindende Multirotation der Glykose ein weiteres Argument gegen diese Auffassung. Dem gegenüber könnte man geltend machen, dass das Hydrat nur in wässeriger Lösung entstehe, während in alkoholischer die Rotationsverminderung durch die Bildung eines Alkoholats bedingt werde. Ein Alkoholat müsste andere Werte für das Drehungsvermögen ergeben, als das Hydrat, und könnte hierdurch auch der in alkoholischer Lösung anders als in Wasser verlaufende und geringere Rotationsrückgang eine Erklärung finden. Die Thatsache, dass die Drehungsverminderung sowie deren Geschwindigkeit sowohl vom Lösungsmittel, wie auch von der Gegenwart anderer Substanzen sich beeinflusst zeigt, macht jedoch auch diese Voraussetzung wenig wahrscheinlich, abgesehen davon, dass es misslich ist, die Existenz eines Alkoholats in einer Lösung anzunehmen, bevor es gelungen ist, eine solche Verbindung zu isolieren. Das Hydrat der Glykose ist freilich bekannt, doch wie will man es sich erklären, dass dieses hinsichtlich des Drehvermögens in wässeriger Lösung, gleichwie in alkoholischer sich ganz so wie das Anhydrid verhält? Im Hydrat ist der siebenwertige Alkohol ja schon vorhanden, in welchen die Glykose in wässeriger Lösung allmählich übergehen soll[1]), eine Hydratisierung oder eine Alkoholatbildung wäre daher nur denkbar, wenn es mehrere Alkoholate oder Hydrate der Glykose gäbe.

Für das Für und Wider der Hydratbildung wurde noch ein weiterer Beweis zu erbringen gesucht durch die Bestimmung des spezifischen

[1]) E. Fischer, Ber. **23**, 2626.

Gewichts der Glykoselösung bei Beginn des Vorgangs und nachdem die konstante Drehung erreicht worden.

Zu den Bestimmungen diente ein kleines Sprengelsches von W. Ostwald[1]) modifiziertes Pyknometer, dessen Inhalt bei 20° 2·1228 g Wasser betrug. 4·5000 g Glykose wurden im 25-cm-Kölbchen in Wasser gelöst, 15 Minuten nach Beginn der Lösung die Flüssigkeit im Pyknometer bei 20° auf die Marke eingestellt und sodann gewogen. Nach Verlauf von 24 Stunden, während welcher die Lösung im verschlossenen Kölbchen gestanden, wurde die Manipulation wiederholt. Ein Parallelversuch, ebenfalls bei 20° mit der gleichen Menge Substanz zum gleichen Volum gelöst, ergab die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ zu denselben Zeiten. Die Resultate dieser Bestimmungen waren folgende:

15 Minuten nach Beginn der Lösung — spezifisches Gew. = 1·0657, $[\alpha]_D$ = 94·44,
Nach Verlauf von 24 Stunden „ „ = 1·0656, „ = 50·89.

Ein zweiter Versuch mit 4·9500 g Glykosehydrat in 25 ccm ergab:

15 Minuten nach Beginn der Lösung — spezifisches Gew. = 1·0689, $[\alpha]_D$ = 101·67,
Nach Verlauf von 24 Stunden „ „ = 1·0693, „ = 50·94
ber. auf Anhydrid.

Wie man sieht, unterscheidet sich das spezifische Gewicht der Lösung des Glykoseanhydrids von derjenigen des Hydrats um ca. drei Einheiten in der dritten Dezimale, während bei beiden Verbindungen das 15 Minuten nach Beginn des Vorgangs bestimmte spezifische Gewicht im Verlaufe der Zeit keine Änderung aufweist. Da bei dem zweiten Versuche im Glykosehydrat die gleiche Menge Glykoseanhydrid in der Lösung vorhanden war, wie im ersten genommen worden, so scheint auch hieraus hervorzugehen, dass im ersten Falle das Anhydrid in der Lösung sich nicht allmählich in das Hydrat umwandelt, denn wäre dem so, so müsste die Lösung ein höheres spezifisches Gewicht aufweisen nach Verlauf des Vorgangs, als bei Beginn desselben, da ja die Lösung des Hydrats einen höheren Wert giebt.

Die eben erwähnten Versuche, wie auch die früheren, zeigen ja auch Unterschiede in der spezifischen Drehung beider Verbindungen, nicht nur in alkoholischer Lösung, sondern auch in wässeriger, was wiederum beweist, dass die Multirotation sowohl eine Eigenschaft des Glykoseanhydrids wie des Hydrats ist und nicht durch einen allmählichen Übergang des ersteren in das Hydrat bedingt wird.

Endlich möchte ich noch darauf hinweisen, dass ich bei den Bestimmungen des Gehalts der alkoholischen Lösungen an Glykose durch

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **16**, 396 (1877).

Abdampfen der Lösungen auf dem Wasserbade stets einen amorphen Rückstand erhielt. Ein solcher Rückstand in Wasser gelöst ergab, 20 Minuten nach Beginn der Lösung polarisiert, den konstanten (End)-wert, ein Ergebnis, welches mit den Angaben der älteren Autoren übereinstimmt, wonach nur die krystallinische Modifikation der Glykose bei ihrer Lösung in Wasser die Multirotation besitzt, während die amorphe Verbindung diese Erscheinung nicht zeigt.

Aus allem über das Phänomen bisher Bekannten, wie aus den vorliegenden Versuchen scheint somit hervorzugehen, dass die Ursache der Multirotation der Glykose in einer in der Lösung derselben innerhalb der Molekeln sich vollziehenden Konfigurationsänderung zu suchen sei.

Als Stütze für diese Anschauung dient die inzwischen Tanret[1]) gelungene Isolierung der krystallinischen, geringdrehenden, wasserfreien Modifikationen des Traubenzuckers, welche unter gewissen Umständen sich in den gewöhnlichen Traubenzucker zurückverwandeln lassen.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen 2. Heft des XVII. Bd. dieser Zeitschrift ist von A. Levy eine Arbeit über „die Multirotation der Dextrose“ veröffentlicht worden. Obgleich in derselben mehrere der auch von mir gefundenen Thatsachen ihre Bestätigung erhalten, kommt Herr Levy doch zu einer anderen Schlussfolgerung und glaubt durch seine Studie die Hydratbildung als Ursache für die Multirotation der Glykose bewiesen zu haben.

Die Abhandlung von A. Levy ist mir erst nach völligem Abschluss meiner Arbeit bekannt geworden.

[1]) Compt. rend. **120**, 1060—1062.

Riga, Polytechnikum, Juli 1895.

Ueber Flammen und leuchtende Gase.

Von

C. Bohn.

Über die Spektra der Gase und Dämpfe, über die Flammen, besonders jene des aus der Bunsen-Lampe brennenden Leuchtgases sind bereits so viele, zum Teil sehr ausführliche Abhandlungen veröffentlicht, dass es ein Wagnis ist, eine weitere zu schreiben.

Indes hat eine Umformung des wohlbekannten Bunsen-Brenners durch Herrn Teclu es möglich gemacht, sehr bequem, ganz stufenweise die Änderungen der Flamme zu verfolgen, welche von grösserer oder geringerer Beimischung von Luft zu dem Brenngase hervorgebracht werden und zugleich von dieser sogenannten „nichtleuchtenden" Flamme ein viel helleres Spektrum zu gewinnen. Trotzdem mir die vorzüglichsten Hilfsmittel zu spektralen Untersuchungen, Photographie in Verbindung mit den ausgezeichneten Diffraktionsgittern der Neuzeit nicht zu Gebot standen, der angewendete Spektralapparat wegen mangelndem Feststehen des Skalenrohrs viel zu wünschen übrig lässt, konnte ich Einzelheiten erkennen, die bisher nicht oder nur ungenügend beschrieben sind. Diese und die angestellten Vergleiche mit den Spektren anderer Flammen und elektrisch glühender Gase dürften wohl noch mitteilenswert sein.

Teclu[1]) erweitert das cylindrische Metallrohr des Brenners sehr bedeutend nach unten durch einen Kegelstumpf, durch dessen grosse Grundfläche die Luft eintritt, ziemlich tief unter der Einströmungsstelle des Brenngases, während bei dem ursprünglichen Bunsen-Brenner dieser Eintritt nur durch einige verhältnismässig enge Seitenöffnungen des Rohres erfolgt. Er gewinnt dadurch eine viel reichlichere Luftbeimischung. Durch eine auf dünner Schraubenspindel ganz allmählich verschiebbare Scheibe lässt sich die Eintrittsöffnung der Luft nach Belieben verengen und schliesslich ganz versperren, wo man dann die gemeine Leuchtflamme erhält.

---

[1]) Zeitschr. für Instrumentenk. **9**, 358 aus Chem. Centralbl. **63**, I, 49 (1892).

Bei kreisförmiger oberer Öffnung des Brennerrohrs bildet sich eine kegelartige Flamme, die aus verschiedenen, einander einhüllenden oder einander umschliessenden Teilen besteht. Die inneren können immer nur durch die äusseren hindurch gesehen werden; die Betrachtung mit blossem Auge oder mit dem Spektroskop lässt also nur eine zusammengesetzte Erscheinung erkennen. Endet das Brennerrohr oben in einen langen (65 mm) und schmalen ($2\frac{1}{2}$ mm) Schlitz, so wird die Flamme scheibenförmig. Allerdings kann man auch dann innere Flammenteile nur durch die äusseren hindurch beobachten; blickt man aber in der Längsrichtung des Schlitzes, so erhält man Strahlung sehr tiefer innerer Schichten (über 60 mm) durch sehr dünne (bis unter 1 mm sinkende) äussere Schichten hindurch; die Beobachtung wird also bessere, reinere Auskunft über die Beschaffenheit der innereren Flammenteile geben, als das bei Anwendung kreisrunder Brenneröffnung möglich ist.

Gleichwohl finde ich es nützlicher, zuerst die Erscheinung zu besprechen, welche runde Brenneröffnungen geben.

Hat man den Luftzutritt so geregelt, dass die Flamme gerade nirgends mehr an kalte Körper Russ ablagert, also keine, das helle „Leuchtflammenlicht“ verursachende Abscheidung fester Kohlenteilchen mehr statthat, so besteht die Flamme aus folgenden Teilen, die bei vermehrtem Luftzutritt noch besser geschieden und deutlicher zu erkennen sind:

1. Der *Innenkegel*, dessen Grundfläche die Brennrohröffnung ist, wenig gebaucht mit abgerundeter, unruhiger Spitze. Er ist umgeben:

2. von einem *Mantel*, welcher den hellsten Teil der Flamme ausmacht (wenn kein Leuchtflammenteil vorhanden ist). Die ebene Zeichnung (oder Projektion auf eine Vertikalebene) dieser zwei Teile stellt ein gleichschenkeliges Dreieck dar, dessen sämtliche Seiten von dem hellen Mantel umsäumt sind. Bei geringem Luftzutritt ist das Dreieck (oder der Innenkegel) unten blau, nach oben gegen die abgerundete Spitze hin sehr abdunkelnd. Der Mantel sieht grünlichblau in der Umsäumung oder seitlich aus, er bewirkt die blaue Färbung des unteren Teils des Innenkegels. Er ist bei geringem Luftzutritt schmal, gegen oben hin weniger hell und verwischt, auch bewegt. Man hört ein ganz leises Geräusch. Bei stärkerem Luftzutritt wird der Innenkegel anfangs langsam, dann rasch weniger hoch, der Mantel wird immer heller und breiter, namentlich gegen die Spitze hin. Seine Farbe wird grünlich, dann ausgesprochen grünblau, blaugrün, reingrün und bei vollstem Luftzutritt so glänzend, dass seine grüne Farbe (wie alle blendende Farben) weisslich erscheint. Die Bewegung des Mantels

wird mit zunehmendem Luftzutritt stärker, anfangs fast ausschliesslich im oberen Teile, dann auch seitlich, endlich sehr heftig. Namentlich die Spitze sieht aus wie die Oberfläche einer kochenden, sprudelnden, spritzenden Flüssigkeit oder ist vergleichbar dem Gipfel eines springenden Wasserstrahls in seiner wechselnden Gestaltung, aus dem in rascher Folge einzelne Tropfen höher emporspritzen.

Im innigen Zusammenhang mit der Bewegung des Mantels steht das bis zum Tosen anwachsende Geräusch. Dieses ist kein gleichmässiger Ton, sondern man vernimmt deutlich eine Folge von Knallen oder Explosionen, ja einem besonders starken Aufspritzen entspricht jedesmal ein lebhafterer Einzelknall. Der Mantel verbreitert sich mit zunehmendem Luftzutritt sehr, so dass schliesslich von dem dunklen Innenkegelraum wenig mehr wahrzunehmen ist und das wenige recht hell grün wird. Doch ist das verbleibende Innere des Dreiecks immer weniger hell als die Umsäumung seines Umrisses.

Um den Innenkegel und seinen Mantel lagert sich

3. der Aussenkegel (ein Hohlkegel), etwas stärker gebaucht als der Innenkegel, mit diesem und dem Mantel unten durch einen meist sehr schmalen Ring zusammenhängend. Der Aussenkegelraum erscheint wenig hell mit rotbrauner Farbe. Bei reichlicherem Luftzutritt wird er etwas, nicht sehr viel, heller und ausgesprochener rot.

Auch der Aussenkegel hat einen helleren Mantel, den ich zur Unterscheidung von jenem des Innenkegels

4. Saum nenne. Seine Farbe ist verschieden von jener des Mantels, nämlich violett bis purpur, wenn der Mantel blau ist, hingegen indigo bis reinblau, wenn der Mantel grünblau, blaugrün bis reingrün aussieht. Bei ganz geringer Luftbeimischung ist der Saum nicht viel weniger hell als der Mantel, tritt aber gegen diesen an Helligkeit sehr zurück (wird wohl auch weniger breit), wenn der Mantel hell und sehr glänzend wird. Der Saum reicht wohl nicht ganz bis unten hin, wo er mit dem Mantel zusammenfliesst.

Diesen Saum umgiebt, wenigstens im oberen Teile noch

5. eine schwach leuchtende Hülle, von fahler graublauer Färbung (man kann etwa sagen leinfarben); bei stärkerer Luftbeimischung wird die Hülle weniger gut kenntlich, sehr lichtschwach und schliesslich kaum anders mehr wahrnehmbar, als dass durch sie hindurch gesehene Gegenstände stark zittern, wie auch, wenn solche durch aufsteigende heisse, noch lange nicht glühende, Luftströme gesehen werden.

Mindert man den Luftbeitritt ab, so wird endlich die Flamme an dem oberen Ende des Aussenkegels russend, das gelbe Licht erscheint,

zugleich wird der Mantel in seinem ganzen Umfange wenig deutlich, die gelbe Flamme verzehrt ihn an der Spitze und ebenso den Saum, das Rauschen hört auf, höchstens vernimmt man ein ganz schwaches Sausen, wie auch, wenn das ausströmende Gasgemisch gar nicht entzündet ist. Die Stelle, wo zuerst das gelbe Licht auftritt, nennt man nach *Bunsens* Vorgang den oberen Reduktionsraum.

Bei Betrachtung durch das Spektroskop wird dessen Spalt meistens am besten wagerecht gehalten, weil er dann seine Beleuchtung nur von einem der Höhe nach eng begrenzten Teile der Flamme erhält. Man giebt ihm die senkrechte Lage bei Betrachtung der wagerecht wenig, senkrecht stärker ausgedehnten Teile (Mantel, Saum).

Der oberste Flammenteil, die *Hülle*, liefert immer nur ein sehr lichtschwaches Spektrum (natürlich wird in ganz verfinstertem Zimmer gearbeitet), welches *ganz glatt* oder kontinuierlich ist, fast nur auf den mittleren, grünen Teil beschränkt bleibt, mit wenig Blau und ohne Rot zu zeigen. Bei mehr Luftzutritt ist dieses Spektrum überhaupt nicht mehr gut erkennbar, ist ja, wie erwähnt, auch mit blossem Auge die Hülle nur sehr schwer oder gar nicht mehr wahrnehmbar.

Der *Saum*, sowohl in seinem höchsten Teile bei wagerechter, als in seinen Seitenteilen bei senkrechter Stellung des Spaltes, liefert ein nicht ganz schwaches, manchmal ziemlich helles Spektrum, welches *ganz glatt* ist, mit wenig entwickeltem, oft überhaupt bis zur Unkenntlichkeit gemindertem Rot.

Zielt man den *Aussenkegelraum* an, so bemerkt man ein recht mässig helles, *ganz glattes* Spektrum, d. h. ohne dunkle Lücken oder hellere Streifen auf hellem Grund. Rot ist immer zu erkennen, bei reichlicher Luftbeimischung ist Rot sogar sehr deutlich. Der Aussenkegel, der einerseits von dem violetten, bisweilen blauen Saume, andererseits von dem lebhaften blauen, grünblauen, blaugrünen bis reingrünen Mantel begrenzt wird, erscheint also nicht, wie man etwa vermuten könnte, nur subjektiv durch den Kontrast gegen die annähernd komplementär gefärbten Ränder rötlich, sondern enthält objektiv genügend Rot.

Richtet man den Spalt des Spektroskops auf den *Mantel*, so erhält man plötzlich ein ganz anderes Spektrum, nicht mehr ein glattes, sondern ein diskontinuierliches, ein *Bandenspektrum*. Zunächst, bei mässigstem Luftzutritt, ist dieses noch nicht sehr ausgeprägt, wennschon unverkennbar. Man erblickt nämlich auf ziemlich hellem, kontinuierlichem Grunde einen helleren beidseitig wohl begrenzten grünen Streifen (68) und fast gleichzeitig oder ganz gleichzeitig einen indigofarbenen oder violetten (105), welch' letzterer in diesem Falle dem

grünen an Helligkeit wenig oder gar nicht nachsteht. Ist aber der Mantel schon etwas heller oder der Spalt des Spektroskops vollständiger in seinen Bereich gerichtet, so wird auch noch ein blauer Streifen (85) wahrnehmbar; ferner bemerkt man (mehr Luft) einen sehr charakteristischen Dunkelraum gleich hinter *D* (die Natriumlinie fehlt ja fast nie), dann wird ein erster grüner Streif (55) wahrnehmbar und etwa gleichzeitig ein rotes Feld. Ist der Luftzutritt reichlicher, der Mantel schon bei äusserlicher Betrachtung heller und mehr grün, so werden die Streifen viel heller, der Grund immer dunkler und zuletzt, bei vollstem Luftzutritt erzielt man ein geradezu prachtvoll zu nennendes, förmlich blendendes Bandenspektrum mit noch mehr Einzelheiten, welches an Glanz denen nahesteht, die man mit besten Geissler-röhren erhält und von allen mir bekannten Spektren den Typus des Bandenspektrums am vollkommensten giebt, viel besser z. B., als das mit Geisslerrohr (käuflichem) erhältliche Stickstoffspektrum, das (wenigstens in meinen Stickstoffröhren) keinen so dunklen Hintergrund hat und dessen Streifen auch zu nahe bei einander stehen und zu zahlreich sind. Selbst das bekannte Linienspektrum des Wasserstoffs in Geisslerröhren übertrifft an Glanz kaum das hellste im Mantel der Bunsenflamme erzielbare Bandenspektrum. Den stets hellsten grünen Streifen (68) will ich weiterhin als Smaragdgrün bezeichnen (so nannte ihn jemand, dem ich ihn zeigte), weil er sehr annähernd so aussieht, den andern grünen (55) will ich zur bequemen Unterscheidung olivengrün nennen, obgleich diese Bezeichnung weniger gut passt.

Richtet man den Spektroskopspalt auf den Innenkegel, so erhält man immer das Bandenspektrum, allerdings weniger hell und weniger ausgeprägt, als wenn man die seitlichen oder den obersten Teil des Mantels anzielt. In manchen Fällen ist dieses Bandenspektrum nur schwach und unvollkommen angedeutet, meist auf relativ hellem Grund. Ich bin der Ansicht, dass es nicht eigentlich dem Innenkegelraum angehört, der für sich dunkel ist (zuweilen schwarz aussieht), sondern nur dem Mantel, der ja bei Betrachtung des Innenkegels diesem immer vorliegt. Erscheint der innerste Teil des Innenkegels schon grün, so wird das Bandenspektrum auch schon recht deutlich, — dann ist aber der umgebende Mantel schon dichter und heller. Selbst wenn aber vom eigentlich dunklen Innenkegel kaum noch etwas wegen des übermässig verbreiterten Mantels zu sehen ist, nimmt die Helligkeit (und Deutlichkeit) des Bandenspektrums merkbar ab, wenn man den am dunkelsten erscheinenden Teil des Innenkegels anzielt, überhaupt wenn man vom Rande des Mantelraums nach dem Innern geht.

Die Betrachtung der aus einem Schlitz brennenden russfreien Leuchtgasflamme bestätigt, dass das Bandenspektrum nur von dem Mantel herrührt, der auf den innersten Flammenteil folgt, — dass die andern Flammenteile hingegen glatte Spektra liefern.

Sieht man nach der Flamme in der Längsrichtung des Schlitzes, so nimmt man bei stärkstem Luftzutritt den äusserst glänzenden, lebhaft bewegten Mantel wahr, — das innerhalb desselben gelegene Feld (Innenkegel) ist dann auch grün, aber wesentlich dunkler, als bei gleichen Verhältnissen an der runden Flamme beobachtet wird. Ist die Luftbeimischung geringer, so erscheint der sehr schmale Innenteil (die ganze Flamme ist nur einige Millimeter dick) recht dunkel, erst noch als blau zu bezeichnen, dann aber wirklich als schwarz. Er verliert dabei seine zugespitzte Form, schliesslich scheint er nach oben hin sich eher zu verbreitern als zu verjüngen.

Der Mantel erfährt die schon bei Betrachtung der Rundflamme erwähnten Änderungen, wird schmaler, seine Farbe geht vom blendenden weisslichen Grün mehr ins Bläuliche bis zu Blau über, die Bewegung wird weniger heftig bis gering, und das Geräusch nimmt von grosser Lebhaftigkeit ab bis zur Unwahrnehmbarkeit.

Der Aussenkegelraum ist ziemlich dunkel und entschieden rotbraun, er wird mit abnehmendem Luftzutritt heller (wenigstens relativ) und die Farbe ausgesprochener Rot, schliesslich dem Orange nähernd. In diesem Stadium ist der Aussenkegelraum entschieden heller als der durch den Mantel hindurch gesehene Innenkegel. Das gilt aber nur von dem zentralen Teile des Aussenkegels, denn gegen die Seiten hin wird er dunkler, endlich treten in ihm seitlich entschieden dunkle Teile auf, die in mittlerer Höhe am breitesten sind, gegen unten und oben sich auskeilen.

Der Saum ist deutlich und ziemlich breit, die Hülle ist meist gut zu erkennen. Die spektroskopische Untersuchung (welche nur äusserst schwierig auf die Hülle ausgedehnt werden kann) lässt im Mantel das sehr glänzende und ausgeprägteste Bandenspektrum erkennen. Zielt man bei mässigem Luftzutritt den Innenraum mit einem (Browning-) Hand-Spektroskop an, so ist das Bandenspektrum, bezw. seine Andeutung verschwunden; man sieht ein schwaches, glatt scheinendes Spektrum. Mit grösserem Spektroskop erkennt man jedoch wieder die Spuren des Bandenspektrums durch wohlbegrenzte Streifen, wenn sie auch sehr wenig sich vom matthellen Grunde abheben. Mir scheint, dass in solchen Fällen der indigofarbene oder violette Streifen (105) fast leichter noch als der smaragdgrüne (68) wahrnehmbar wird.

Aussenkegelraum giebt ganz glattes Spektrum mit recht viel Rot; Saum glattes Spektrum mit wenig oder gar keinem Rot.

Betrachtet man die aus dem Schlitzbrenner hervorgehende Flamme quer zur Längsrichtung, so dass man also immer nur eine dünne Schicht (einige Millimeter) Gas vor sich hat, so ist der unterste Teil ein Segment (dessen Sehne die Schlitzkante), dessen Bogen aber nicht einfach, sondern wellig ist, wie der Umriss eines fernen, sanften Gebirges am Horizont. Dieser Umriss ist mit dem sehr hellen, lebhaft zitternden oder schwingenden Mantel umsäumt, an der Sehne sehe ich keinen Mantel. Bei reichlichem Luftzutritt ist das Segment grün, unten am hellsten, nach oben wenig an Helligkeit abnehmend; meiner Ansicht nach ist es eigentlich der Mantel, der trotz seiner Dünnheit die helle und die grüne (eventuell mehr blaue) Farbe bedingt. Über dem Segment und seiner hellen Begrenzung durch den Mantel erblickt man ein Feld, das an den Schlitz-Enden hoch emporgezogen, in der Mitte stark einsinkt. Es hat keine rötliche, sondern eine blaue, etwas gegen Violett oder Purpur neigende Farbe. Diese schreibe ich zu nicht dem innern Teile dieses Feldes, welches dem Aussenkegel entspricht, sondern dem ihm vorliegenden Saum, der hier annähernd gleiche Dicke hat wie der Aussenkegelraum; am oberen Ende dieses Feldes ist der Saum nicht besonders gut wahrnehmbar, auch ist eine über das Feld hinausgehende Hülle nicht, wenigstens nicht als leuchtend, zu bemerken. Es fahren ziemlich zahlreiche rote Zungen oder rote Funken durch dieses Feld, herrührend von Staub, der in die Flamme gerissen wird, sie vermehren sich, werden heller und sind dann auch vereinzelt, aus dem grünen Segment kommend zu erkennen, wenn man durch Aufschlagen auf den Tisch oder sonstwie den Staub vermehrt.

Das Segment liefert ein Bandenspektrum, bei geringem Luftzutritt nicht mehr sehr deutlich und auf ziemlich (relativ) hellem Grunde. Dieses Bandenspektrum wird sehr gut ausgeprägt und sehr hell, sobald man den Mantel selbst anzielt.

Es gelingt mit einiger Mühe bei senkrechtem Spektroskopspalt, wenn der obere Teil desselben wesentlich vom Lichte des oberen Feldes, der untere vom Mantel beleuchtet wird, ein Spektrum zu erhalten, das, nach der Höhe genommen, in einem Teile glatt ist (dem oberen Felde entsprechend), im anderen Teile die Banden (auf ziemlich hellem Grunde) zeigt. Das beweist sehr gut, dass das Bandenspektrum nur vom Mantel herrührt.

Das glatte Spektrum des oberen Feldes (es rührt ja wohl der Hauptsache nach vom Saume her) zeigt gar kein oder ganz schwaches Rot.

Bei so abgemindertem Luftzutritt, dass schon ein gelber (Leuchtflammen-)Teil erscheint, ist die ganze Flamme wie eine dreifarbige Fahne anzusehen. Unten (das Segment) blau (nicht mehr grün), keine gute Umrandung durch den Mantel mehr erkennbar, sondern ziemlich unvermittelt in Gelb (der Leuchtflamme) übergehend, über diesem dann ein Feld, das etwas weniger hell erscheint als das Segment und etwas anders gefärbt, mehr purpurartig. Nun sind im Segment mit dem kleinen Spektroskop die Banden schwieriger, aber immer unverkennbar zu sehen, deutlicher mit grösserem Spektralapparat. Der gelbe Teil giebt recht helles, glattes Spektrum mit viel Rot, der alleroberste Teil ein glattes, an Helligkeit sehr gegen das vorhergehende abfallendes Spektrum, in welchem Rot kaum oder nicht sichtbar wird.

Ist die Luft fast ganz, schliesslich vollständig abgesperrt, so wird das Segment sehr dunkel, ohne dass man eine Färbung desselben anzugeben vermag, schliesslich ausgesprochen schwarz. Vom Mantel ist nichts mehr zu erblicken, das Gelb folgt auf das Schwarz, nur ist die Grenze keine einfache, es gehen wie schwarze Zungen in das Gelb. Über dem Gelb scheinbar sofort Dunkelheit. Das Segment giebt, mit dem grösseren Spektroskop betrachtet, fast nichts mehr zu sehen; bei genügender Aufmerksamkeit aber doch den violetten Streifen (105) und etwas weniger deutlich den Smaragdstreifen (68), ganz schwach.

(Der Teclulampe ist noch ein Aufsatz beigegeben, der in zwei rechtwinklig kreuzende Schlitze ausgeht. Die Flamme wird sehr hübsch, und es ist unterhaltend, ihre Veränderungen zu verfolgen; ich habe aber nichts bemerkenswert Neues dabei wahrgenommen.)

Den Mantel der Kohlenwasserstoffflamme, der, wie mir nun genügend bewiesen scheint, allein das Bandenspektrum liefert, halte ich für den Ort der heftigsten, der explosiven Verbrennung wegen dem innigen Zusammenhang des Geräusches, der Knalle mit den Bewegungen und der Helligkeit. An diesen Stellen wird die Mischung von Kohlenwasserstoff und Luft die geeignetste sein für die Bildung von Knallgas. Dort wird die grösste Energiemenge bei der Verbrennung entwickelt. Aber der Mantel ist nicht die heisseste Stelle der Flamme, wie man aus Untersuchungen von Bunsen und von Rosetti[1]) bereits weiss. Hält man in die flache Flamme aus dem Schlitzbrenner einen Metalldraht, so glüht er vor und hinter dem Mantel (der Gebirgskontur), in diesem selbst nicht — man bringt sogar eine Art von Scharte in die helle Umsäumung des Segments. Die Energie tritt in verschiedenen

[1]) Cim. (3) 4, 70; Fortschritte der Physik (1884), 544.

Formen auf, als Wärme, als Licht, als mechanische, letztere durch die heftige Bewegung und das Explosionsgeräusch erkennbar. Die Summe der Werte dieser drei Energieformen kann ganz wohl grösser sein, als in den übrigen Flammenteilen, in welchen fast allein, oder wenigstens ganz überwiegend nur die Energieform Wärme auftritt, obgleich die Wärmeentwickelung dort eine entschieden grössere ist.

Bläst man Luft in fast senkrechter bis wagerechter Richtung in irgend einen Teil der Bunsenflamme (mit Ausnahme der obersten Stellen, wo fast kein unverbranntes Gas mehr vorhanden ist), so erhält man in der Richtung des eingeblasenen Strahles den etwas dunkler werdenden Innenkegel, umgeben von seinem etwas heller werdenden Mantel; diese Teile werden seitlich abgebogen — man kann sie auch verdoppelt, senkrecht und in der Blasrichtung nebeneinander erhalten. Der abgebogene Innenkegel und sein Mantel können den rötlichen Aussenkegel und dessen Saum durchdringen und noch darüber hinausgehen. Sie sind auch wieder von sekundärem Aussenkegel umgeben, selbst der Saum ist noch erkennbar.

Erzeugt man an der Glasbläserlampe durch starken Luftstrom eine Stichflamme, so sieht man fast nur Mantel, und das Bandenspektrum wird prachtvoll.

Bläst man Sauerstoff ein statt Luft, so wird der Mantel noch viel glänzender, der Innenkegel weniger bemerkbar, weniger dunkel.

Hingegen wenn Stickstoff oder Kohlensäure eingeblasen werden, so erscheint der eingeblasene Strahl schwarz, man sieht höchstens noch weggeblasene Reste des Mantels, der vor dem Einblasen vorhanden war. (Über Kohlensäure-Einblasen siehe Bemerkung am Schluss.)

Ich habe auch andere Dämpfe und Gase als Kohlenwasserstoff in der Luft brennen lassen und untersucht: S c h w e f e l (als Schwefelfaden oder Schwefelhölzchen), W a s s e r s t o f f (möglichst rein), S c h w e f e l k o h l e n s t o f f am Docht brennend, K o h l e n o x y d g a s (aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure entwickelt, gewaschen). Die beiden erstgenannten brennen mit sehr wenig leuchtender Flamme, deren Farbe sehr unbestimmt, vielleicht am besten als fahlgelblich zu bezeichnen ist, die letzteren brennen blau, Kohlenoxydgas sogar recht hell. Strömen die Gase aus ziemlich weitem Rohr, so sind einzelne Teile der Flamme nicht wohl unterschieden.

Alle diese Flammen geben in jedem Teile d u r c h a u s g l a t t e Spektren. Das Spektrum des Kohlenoxydgases ist recht hell, von weniger Erfahrenen nicht zu unterscheiden von dem Spektrum, das man erhält, wenn das Spektroskop nach einem vom Tageslicht gut beleuch-

teten Papier gerichtet ist und der Spalt weit genug geöffnet, um die Fraunhoferschen Linien zum Verschwinden zu bringen. Wenn ich finde, im Spektrum des an der Luft brennenden Kohlenoxydes sei Rot und Gelb schwächer, Blau stärker als im Tageslichtspektrum, so kann das ganz wohl auf Voreingenommenheit beruhen; da die Flamme so schön blau ist, kann man nichts anderes erwarten. Lässt man Wasserstoff oder Kohlenoxyd aus Einloch- oder Zweilochbrennern (Speckstein) brennen, so sieht man wohl einen helleren Teil, wie eine Umsäumung, den man wohl mit dem oftgenannten Mantel der Kohlenwasserstoffflamme vergleichen kann. Man macht ihn heller durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff (kann ihn dann auch in der Schwefel- und Schwefelkohlenstoffflamme erzielen); allein nie konnte ich, nach ihm zielend, auch nur die leiseste Andeutung des Bandenspektrums erhalten; das Spektrum blieb immer kontinuierlich. Wasserstoff und Kohlenoxyd gaben mit Bunsenbrenner nur ganz kleine Flammen, da ich das Druckverhältnis nicht genügend regeln konnte; sobald der Luftzutritt auch nur mässig gross war, wurde die Flamme ausgeblasen.

Ich habe Mischungen von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Luft (so weit das ohne zu grosse Gefahr von Explosion möglich schien) verbrannt, wobei oft ziemlich heftiges Puffen (und Auslöschen infolge davon) eintrat, nie erhielt ich andere als glatte Spektren.

Ferner habe ich Mischungen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit sehr wechselnder Zusammensetzung verbrannt, Mischungen von Wasserstoff mit Kohlensäure oder von Kohlenoxyd und Kohlensäure (bis zur Unentzündlichkeit), endlich Wasserdampf in die Flammen strömen lassen, nie erhielt ich Banden-, stets glatte Spektren.

(Das Einblasen von Wasserdampf in die Bunsenflamme wirkt wie das von Kohlensäure oder Stickstoff.) Dann habe ich Mischungen von Wasserstoff oder von Kohlenoxyd (manchmal noch mit Zusatz von Kohlensäure) und Leuchtgas verbrannt. War nur sehr wenig Leuchtgas in der Mischung, so erhielt ich keine Andeutung des Bandenspektrums, aber 1 Vol. Leuchtgas auf 12 Vol. Kohlenoxyd liess die Banden schon finden, und für Wasserstoff genügte selbst ein noch geringerer Zusatz von Kohlenwasserstoff.

Bald nach Veröffentlichung der ersten spektroskopischen Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff ging in die Lehrbücher der Satz über: feste Stoffe gäben glatte (kontinuierliche) Spektren, Gase und Dämpfe aber diskontinuierliche, bei niederer Temperatur Banden-, bei höherer Temperatur Linienspektren. Die vorstehende Mitteilung lehrt, dass dieser Satz in seinem zweiten Teile nicht richtig ist; selbst

bei den recht hohen Verbrennungstemperaturen geben Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas kontinuierliche Spektra, auch Kohlenwasserstoff im grössten Teile der Flamme. Erst bei explosiver (Knallgas-)Verbrennung des Kohlenwasserstoffs (nicht bei der der andern Gase) tritt das Bandenspektrum auf. Und zwar müssen Kohlenstoff und Wasserstoff chemisch miteinander verbunden sein; bei den zahlreichen Verbrennungen der Mischungen fanden sich Kohlenstoff und Wasserstoff oft in denselben Mengenverhältnissen in der Flamme, wie beim Leuchtgas, aber unverbunden, und dann erhielt ich kein diskontinuierliches Spektrum.

Meine Messungen habe ich mit einem der vielverbreiteten mittleren Spektroskopen mit Skalenrohr ausführen müssen, da mir von den vorzüglichen Gittern der Neuzeit, welche sofort allgemein verständliche Angaben nach Wellenlängen liefern, keines zu Gebote stand. Die Ablesungen an den Skalenspektroskopen sind (hauptsächlich nach den Dispersionsverhältnissen des Prismenglases) individuell. Mein Apparat stimmt sehr nahe überein mit einem der Aachener Sammlung, an welchem, auf meine Veranlassung hin, Herr Wüllner eine neue Aufnahme der Spektren elektrisch glühender Kohlensäure und Kohlenoxydes (auch einiger Fraunhofer-Linien) machen liess, deren Ergebnisse er mir freundlich mitteilte. Hingegen weichen meine Ergebnisse sehr erheblich ab von jenen, die Bunsen (dessen Apparat der Typus für die des Handels gewesen) mitteilt. Ich finde

die drei Wasserstofflinien bei 37·5—39, 77·4—78·5 und 102·3—104;
die Lithiumlinien 35·4—37 und 89·5—90;
die Hauptlinien des Strontium 36—37 und 46—47;
des Calcium 42—44·4 und 57—58.

Die Messung der Fraunhoferschen Linien ist weniger sicher: $D=50$; $E=64\frac{1}{2}-65$; $b=67\frac{1}{2}-68$; $F=78\frac{1}{2}$; $G=106-107$; die mangelhaft beobachtete rote Kaliumlinie liegt etwa bei 26.

Nach diesen und anderen Beobachtungen ist die Umrechnung auf Wellenlängen an und für sich nicht schwierig, ich ziehe aber vor, die unmittelbaren Messzahlen mitzuteilen, weil die Genauigkeit der Umrechnung mich nicht befriedigt, — der Apparat ist nicht stabil genug und ich konnte nicht immer einige Parallaxe vollkommen vermeiden.

Bei meiner Beschreibung des Bandenspektrums des explosiv verbrennenden Leuchtgases werde ich mehrfach vergleichen mit jener von Swan[1]), der offenbar mit vorzüglichen Hilfsmitteln und grösster Sorg-

[1]) Über die prismatischen Spektren der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen von William Swan: Pogg. Ann. **100**, 306 nach Trans. Roy. Soc. Edinb. (3) **21**, 441.

falt beobachtet hat. Wenn ich gleichwohl einiges mehr sah als er, so rührt das daher, dass die Teclulampe viel helleres und besser ausgeprägtes Spektrum giebt, als Swan trotz Hintereinanderstellen mehrerer Flammen und Einblasen von Luft oder Sauerstoff erhalten konnte.

Swan lässt das Spektrum beginnen mit einer gelben Linie *R* oder *a* (die man nun allgemein *D* nennt), hat aber selbst schon ausgesprochen, dass diese eigentlich fremd ist, von Natriumspuren herrührt. Er beachtet nicht einen weniger brechbaren, roten Teil des Spektrums. Dieser besteht aber, und ich bin überzeugt, dass er wesentlich ist, nicht etwa von benachbarten Flammenteilen (etwa dem Aussenkegel) herrührt.

Ganz schwaches Rot erkenne ich schon etwa bei 40, es wird ganz allmählich heller, deutlich von 43·5 bis etwa 49½, mit etwas dunklerem Teil, der etwa ½ Skalenteil breit ist, bei 48½. Ob das Ende genau bei 49½ liegt, kann ich wegen der störenden Nähe des hellen Natriumstreifens, der ja fast nie fehlt, nicht sagen; dieses Ende scheint mir aber scharf und plötzlich zu sein, auch hier ist *D* störend. Sicher ist der wenigst brechbare Rand nicht scharf, sondern ganz verwaschen.

Auf das Rot, etwas vor 50 beginnend, folgt eine gut kennzeichnende, recht dunkle Stelle, die sich bis 54·9 erstreckt. Selbst wenn das Bandenspektrum auf ziemlich hellem, glattem Grund erscheint, ist diese Dunkelstelle durch sehr merkliche Trübung des Grundes angezeigt.

Bei 54·9 erscheint mit scharfem Rand, anders gesagt: mit der grössten Lichtstärke plötzlich beginnend, ein gelblich grünes Band (ich nenne es oliv), dessen Helligkeit ziemlich stark abnimmt bis 60; von da an gerade nur noch zu erkennen bleibt bis 63.

Von 63 bis 67·4 herrscht entschieden Dunkelheit, man kann den Raum schwarz nennen. Swan hat diesen olivenfarbenen Streifen β genannt und das ihm folgende „sehr dunkle Intervall" erwähnt. Auf das sehr dunkle Ende folgt nun bei 67·4 der hellste Teil des Spektrums, den ich smaragdgrün nenne, während Swan (γ) die Farbe als schwache blau- oder theegrüne beschreibt. Dieses Band hat eine ganz scharfe Begrenzung bei 67·4. Die Helligkeit nimmt sofort ab, bleibt aber noch bedeutend bis etwa 70½, von da an wird das Licht geringer und das verwaschene Ende liegt zwischen 71 und 72.

Von 72 bis 82½ oder 83 ist Dunkelheit.

Mit verwaschenem Rand beginnt etwa bei 83 ein Streifen von schönem mildem, blauem Licht, der nur mässig hell (wenigstens in der Nachbarschaft des Smaragdstreifens) erscheint und verwaschen (auf der brechbarsten Seite noch mehr als am vorderen Ende) bis 88 reicht. Schon von 86½ an ist das Licht recht matt.

Zwischen 88 und 101 bemerke ich ziemlich gleichförmige Dunkelheit.

Zwischen 101 und 102 ist ein unscharfer, wenig heller Streifen von etwa $^1/_2$ Skalenteilbreite sichtbar, dann folgt ein dunkler Raum, und $105^1/_2$ bis $106^1/_2$ ist von einem schön hellen Licht erfüllt. Ich muss nach dem Aussehen die Farbe der beiden letzterwähnten Streifen violett nennen; sie liegen aber vor der Fraunhofer-Linie *G* (106—107), bis zu welcher man gewöhnlich die Bezeichnung Indigo ausdehnt. Bei weniger gut ausgeprägtem Bandenspektrum ist der Streif 106 gewöhnlich so deutlich, wie der sonst viel mehr Eindruck machende Smaragdstreifen. Bei grosser wie bei geringer Helligkeit scheint dieser violette Streifen beiderseits ganz scharfe Ränder zu haben.

Für den brechbarsten Teil stimmt meine Beobachtung nicht wohl mit Swans Beschreibung. Nach Erwähnung des Smaragdstreifens γ fährt er fort: „Die nächste Linie δ ist der wenigstgebrochene Rand eines breiten Lichtbandes, welches vier feine Linien[1]) enthält. Diese Gruppe, welche eine blasse Aschfarbe besitzt, ist getrennt von γ und ζ durch dunkle Intervalle. Die Linie ζ gehört zu einem glänzenden, aber nicht wohl begrenzten[2]), schön purpurfarbenen Bande, welches von einer schwächeren Linie ε begleitet wird."

Über $106^1/_2$ hinaus vermag ich kein Licht mehr sicher zu finden, auch Swan erwähnt keiner noch brechbareren Strahlen. Doch will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich in der Gegend von 115 manchmal noch etwas Helligkeit bemerkt habe, die jedoch wahrscheinlich von verirrtem (von der Skalenbeleuchtung kommendem) Licht herrührt. Sie hätte ja deutlicher werden müssen, wenn das Skalenlicht vom Gesichtsfelde ganz abgehalten wurde, — was jedoch nicht der Fall war.

Die beiden grünen Streifen sind in der eigentümlichen Weise abgeschattet, die man kanneliert genannt hat. Sieht man genauer zu, so erkennt man, nicht ohne Anstrengung, aber ganz unzweifelhaft, in den grünen Streifen sehr schmale dunkle, ja schwarz zu nennende Linien, deren ich vier, zuweilen auch fünf zählen kann. Sie sind gleichabständig, die erste und dritte am deutlichsten. Im smaragdgrünen Streifen konnte ich die Lage der ersten bei 68·3 oder 68·5 angeben. Sie mögen in beiden grünen Streifen gleich dunkel sein, fallen aber auf dem helleren smaragdgrünen leichter auf.

Wüllner hat solche dunkle Linien in den grünen Streifen des Spektrums elektrisch glühender Kohlensäure und des Kohlenoxyds ge-

[1]) Sind helle oder dunkle gemeint?

[2]) Ich finde hier gerade scharfe Begrenzung; purpur ist nach heutigem Sprachgebrauch wohl nicht die richtige Bezeichnung.

sehen und als Lichtlücken aufgefasst. Mir machten sie einen anderen Eindruck, ich hielt sie für Absorptionslinien, ähnlich wie die Fraunhoferschen im Sonnenspektrum. Ich musste diese Ansicht aber fallen lassen, da die Linien gleich schwarz durch dünnere oder dickere Schichten der äusseren Flammenteile hindurch gesehen erscheinen, selbst als ich den Saumteil einer zweiten Flamme zwischenschob, nicht deutlicher wurden.

Ob Swan diese dunklen Linien gesehen hat, kann man bezweifeln. Er sagt: „Die Linie β (das ist der olivengrüne Streifen) ist von schwach gelbgrüner Farbe, aber wohlbegrenzt“ (der brechbarere Rand ist aber ganz verwaschen) „und begleitet von vier fast äquidistanten Linien, β_1, β_2 etc., welche mit zunehmendem Abstand von β an Helligkeit abnehmen.“ Nur durch etwas gewaltsame Auslegung könnte man diese Beschreibung in Einklang mit meiner Beobachtung bringen. Gar nicht möglich ist das betreffs des smaragdgrünen Bandes, von dem Swan sagt, diese Linie γ sei begleitet von einer schwächeren Linie γ_1. Seine Zeichnung (Pogg. Ann. **100**, Tafel I, Fig. 6) stellt im oberen Teile (Sonnenspektrum) die dunklen Fraunhofer-Linien durch schwarze Striche dar. Im unteren Teile (Kohlenwasserstoffspektrum) bedeuten die schwarzen Striche aber offenbar Helligkeit, denn die Natriumlinie ist hell, β, γ, δ etc. werden ausdrücklich als helle Linien beschrieben und sind schwarz gezeichnet. Und ebenso sind β_1, β_2 . . . und γ_1 gezeichnet.

In dem hellsten Teile des blauen Streifens 83 bis 86 glaubte ich gelegentlich ähnliche Furchen oder Dunkellinien wie in dem grünen wahrzunehmen; beruht die Wahrnehmung auf Wirklichkeit, so sind im Blau die Furchen jedenfalls viel weniger deutlich, als in den zwei Grün. Ich bin aber misstrauisch gegen diese Beobachtung, da ich dabei voreingenommen war, indem mir gegenwärtig gewesen, dass Wüllner in dem entsprechenden Blaustreifen des Kohlensäurespektrums solche Furchen gesehen hat.

Der scharfe Rand des Smaragdstreifens im Bandenspektrum der Bunsenflamme ist nur um eine Kleinigkeit brechbarer als b-Fraunhofer, und der hellere, zweite violette Streifen unterscheidet sich hinsichtlich der Brechbarkeit noch weniger von G-Fraunhofer, endlich fällt F_1-Fraunhofer (nicht die Wasserstofflinie F) sehr genau zusammen mit dem brechbareren Rande des blauen Streifens (88), da wo dieser noch nicht ganz verwaschen ist. Swan hat das durch sorgfältige Messung des Brechungsexponenten einer und derselben Glassorte für diese verschiedenen Lichtarten gefunden, ich konnte es viel leichter mittels des Reflexions- oder Vergleichs-Prisma von Kirchhoff bestätigen, wel-

ches gestattet, eine Hälfte des Spektroskopenspalts mit Sonnenlicht, die andere mit dem künstlichen Lichte zu beleuchten. Benutzt man auch noch die so leicht erhältliche Natriumlinie, so lassen sich mit der Explosivflamme des Leuchtgases recht gute Bestimmungen des Brechungsexponenten von vier Lichtarten ausführen, die man dann genau genug in üblicher Weise nach den ihnen entsprechenden Fraunhofer-Linien benennen kann. Das Bandenspektrum der Bunsenflamme ist aber (selbst mit minder gutem Spektroskop) leichter zu beobachten als die Fraunhofer-Linien, und viel bequemer ist es, dieses Bandenspektrum herzustellen, als das Linienspektrum des Wasserstoffs, welches zu viel Umständlichkeiten nötigt. Vgl. Swan, Pogg. Ann. **100**, 332.

Swan fand (Pogg. Ann. **100**, 318), „dass in allen den Spektren, erzeugt durch Substanzen von der Formel $C_r H_s$ oder der Formel $C_r H_s O_t$ die hellen Linien identisch sind. In einigen Fällen zwar sind gewisse sehr schwache Linien, die im Spektrum der Bunsenschen Flamme vorkommen, nicht sichtbar .... allein alle, die gesehen werden, sind identisch mit den Linien der Steinkohlengas-Flamme.“ Ich habe das mit den meisten von Swan untersuchten Stoffen (denen ich noch Petroleum zugesellte) bestätigen können und zwar viel sicherer mit Hilfe des von Kirchhoff angegebenen Verfahrens mit dem Vergleichsprisma. Swan kannte dieses leicht ausführbare Verfahren noch nicht.

Dem Bandenspektrum des explosiv verbrennenden Leuchtgases sehr ähnliche Spektra erhält man auch, wenn man als Lichtquelle Geissler-Röhren mit kohlenhaltigen Gasen, insbesondere mit Kohlenoxyd und Kohlensäure gefüllte benutzt.

Man hat aus dieser Wahrnehmung geschlossen, die fünf Banden (die zwei grünen, das blaue und die zwei violetten) gehörten dem dampfförmigen Kohlenstoff an. Wüllner sagt[1]: „dass sich bei allen kohlenstoffhaltigen Gasen die eigentümlichen Banden zeigen, die ich infolge dessen als die charakteristischen Kohlenbanden bezeichnete.“

An anderer Stelle werden von ihm die eigentümlichen Kannelierungen, welche ich, wie oben beschrieben, in den zwei grünen Banden des Spektrums der Bunsenflamme sah, die er aber (wie auch schon früher Plücker) noch in anderen Banden (namentlich dem blauen) kohlenhaltiger Gase wahrnahm, als wesentlich für das Spektrum des Kohlenstoffs erachtet. Ich führe nur die eine Stelle an[2]: „Diese Kannelierungen muss man daher dem in allen Gasen gemeinsamen, der Kohle

[1]) Wied. Ann. **14**, 355.

[2]) Pogg. Ann. **144**, 120.

zuschreiben, wenn auch ihre Ausbildung im einzelnen, sowie die auf ihnen sich darbietenden Schattierungen abhängig sind von dem Stoffe, mit welchem die Kohle verbunden ist.“

Ich kann einige Zweifel an der Berechtigung dieser Schlussfolgerung nicht unterdrücken. Die einzelnen Spektra zeigen, wie ich ausführen werde, doch Verschiedenheiten, welche grösser sind, als man, nach dem, was sonst bekannt ist, durch Einfluss der Gasdichte, der Temperatur u. s. w., erwarten kann, namentlich auch sind die von mir beobachteten Verschiebungen für die einzelnen Spektrumteile verschiedenen Sinnes, nach der brechbareren Seite hin die einen, nach der weniger brechbaren hin die andern.

Bei der Mangelhaftigkeit meines Spektroskops würden die aus den Skalenablesungen sich ergebenden Verschiebungen nicht streng beweisend sein, die Nebeneinanderlagerung der Spektra mit Hilfe des Kirchhoffschen Vergleichsprisma lässt aber keinen Zweifel. Da wenigstens theoretisch eine kleine Verschiebung eintreten kann, dadurch, dass die von dem Kirchhoffschen Reflexionsprisma herbeigeführten Strahlen das brechende Prisma in etwas anderer Richtung treffen können, als die unmittelbar durch die offene Spalthälfte eingedrungenen, habe ich nicht versäumt, den Ort der zwei verglichenen Lichtquellen so genau als möglich zu vertauschen, um jene mögliche Fehlerquelle zu beseitigen. Bei diesem Vergleichsverfahren ist auch die mangelhafte Festigkeit der Skala an meinem Apparat nicht mehr von störendem Einfluss.

Bringt man Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas u. s. w. in Geissler-Röhren (deren ich nur fertig bezogene mit unveränderter Füllung anwenden konnte) in bekannter Art durch Induktionsströme zum Leuchten, so erkennt man sehr verschiedene Färbung des Lichtes. Es muss also die relative Helligkeit der einzelnen Teile ihrer Spektra verschieden sein. Doch konnte ich das nicht messen, meist kaum oder gar nicht wahrnehmen und werde ich deshalb von diesen Ungleichheiten nicht weiter reden, sondern nur die unzweifelhaften Lagenverschiedenheiten (Brechbarkeitsunterschiede) der entsprechenden Lichtstreifen hervorheben.

Bei dem Vergleiche der Spektren zweier Geissler-Röhren waren diese bald nebeneinander, bald hintereinander in denselben Induktionsstrom geschaltet.

Die Spektren der zum Leuchten gebrachten CO_2- und CO-Röhren sind so wenig voneinander verschieden, dass ich beide zusammen beschreiben und zugleich die Abweichungen von dem Bandenspektrum der Bunsenflamme anführen will.

Im CO_2- wie im CO-Spektrum beginnt Rot bei 38, im ersteren deutlich, im letzteren schwach. Im CO_2-Spektrum erstreckt sich Rot ohne viel Abwechslung bis 40·2 und dann folgt Dunkelheit bis 44, die bei 43 am grössten ist. Im CO-Spektrum reicht Rot — bei 41 noch etwas weniger hell werdend, sonst gleichmässig zunehmend — bis 45·6.

Auf 44 folgt im CO_2-Spektrum wieder Licht. Bei 45·6 tritt in den beiden Gasspektren ein recht heller, orangeroter Streifen auf, der bis 47 bezw. bis 46·4 reicht.

Das Rot der Bunsenflamme beginnt nicht vor 40, zeigt durchaus nicht den orangeroten helleren Teil, ist vielleicht bei 43, wo in CO_2 besondere Dunkelheit bemerkbar ist, von etwas lebhafterer Färbung oder Helle und reicht bis über 49.

In den Gasspektren sehe ich von 47 (bezw. 46·4) bis 55·2 sehr mattes Grünlichgelb, in welchem ich noch vier unscharfe dunklere Streifen zu erkennen glaube. Ferner sehe ich im CO_2- (nicht im CO-)Spektrum eine schmale, nicht sehr helle Linie zwischen 49 und 50, die rein schwefelgelb aussieht, während die Natriumlinie 50 mehr goldgelben Eindruck macht. Im Spektrum der Bunsenflamme findet sich hingegen von $49\frac{1}{2}$ oder 50 an die sehr dunkle, bis 54·9 reichende Stelle.

Mit scharfem Rand beginnt in CO_2 bei 55·2, in CO bei 55·1 ein heller, gelbgrüner (oliv) Streifen, der bis 56·2 bezw. 56·4 langsam, aber sichtlich an Helligkeit abnimmt, von da an rascher schwach werdend, bis über 64 bezw. bis 62·3 sich erstreckt. Bei 65 bezw. vor 63 ist entschiedene Dunkelheit, die in beiden Spektren bis 66·2 reicht. Im Spektrum der Bunsenflamme beginnt der entsprechende Streifen schon bei 54·9, nimmt, wie mir scheint, schneller an Helligkeit ab bis 60 und ist dann sehr schwach etwa bis 63 zu erkennen, wonach entschiedene Dunkelheit bis 67·4 folgt.

In den olivgrünen Banden der elektrisch zum Leuchten gebrachten Gase kann ich die feinen schwarzen Linien trotz aller Anstrengung nicht erkennen, selbst wenn der Spalt noch etwas enger gestellt wird. Der Unterschied 66·2 und 67·4 mag (wegen der Unvollkommenheit meines Apparates) zahlenmässig nicht genau sein, aber er besteht — wie ich durch Nebeneinanderlagerung der Spektren mit Kirchhoffs Vergleichsprisma fand — ganz gewiss.

Bei 66·2 beginnt mit scharfem Rande der sehr helle Smaragdstreifen, nimmt mässig an Glanz ab bis 68, dann rascher abdunkelnd erstreckt er sich verwaschen bis 70 und vielleicht noch etwas darüber; von da an bis 79 recht dunkel in CO, etwas weniger dunkel in CO_2. Schwarze Linien sehe ich keine im Smaragdstreifen. Im Spektrum der Bunsen-

flamme liegt das verwaschene Ende dieses Bandes etwas weiter, lässt sich aber bis 71 verfolgen.

Nun folgt in den Spektren der CO_2 und des CO ein mässig dunkler Raum bis 79. Aber 79—80·1 ist von einem recht hellen, blauen Streifen eingenommen, dann folgt Dunkelheit bis (CO_2) 84·2 oder (CO) 85, wo dann von 84·2—86 (in CO sind die Grenzen nicht wohl angebbar) ein mässig heller Streifen erscheint, recht verwaschen, dann wird es recht dunkel bis 93.

Hier ist das Flammenspektrum wesentlich anders. In ihm herrscht nämlich von etwa 72—83 entschieden Dunkelheit und der blaue Streifen 79—80·1 fehlt. Dafür tritt bei 83 ein mildblauer Streifen auf (wo in den Gasspektren entschieden Dunkelheit), der bis über 86 deutlich ist (von 84·2—86 ist auch in den Gasspektren Licht), dann verwaschen bis 88 geht, wo in den Gasspektren Dunkelheit zu finden. Im Flammenspektrum bemerkt man von 88 an bis 101 gleichförmige Dunkelheit, die Gasspektren haben aber 93·2 bis 95 bezw. 93 bis 95 hell, dann erst Dunkelheit, die im CO-Spektrum noch eine Unterbrechung durch einen matten Schimmer bei 101 erleidet, während CO_2 gerade von 100 bis 102 den allerdunkelsten Raum zeigt. Das CO-Spektrum endet für meine Wahrnehmung mit dem hellen Schimmer 101, hingegen wird im CO_2-Spektrum die von 102 an beginnende Dunkelheit durch einen recht schwachen Streifen bei 112 unterbrochen, und dann tritt nochmals eine sehr geringe (nicht immer erkennbare) Helle bei 118 etwa auf.

Im Flammenspektrum habe ich bei 101—102 einen wenig hellen Streifen sicher gesehen (entsprechend dem im CO_2-Spektrum) und dann den schön hellen $105^1/_2$ bis $106^1/_2$, an dessen Ort in den Gasspektren ausgesprochene Dunkelheit besteht, — ich konnte dort nie Licht finden.

Darf ich das Ergebnis der Vergleichung der Gasspektren mit dem Flammenspektrum nochmals kurz anführen, so ist zuerst auf den Unterschied im Rot hinzuweisen. In den Gasspektren deutlich Dunkelheit oder Helligkeitsminimum bis 43 etwa, während im Flammenspektrum gerade da ein relatives Helligkeitsmaximum zu bemerken ist.

Auffällig ist der orange rote Streifen von relativ grosser Helligkeit im Gasspektrum, dem keine Erhöhung der Helligkeit im Flammenspektrum entspricht.

Dann die zwar schwache aber sicher wahrnehmbare gelbe Linie $49^1/_2$ im CO_2-Spektrum auf ziemlich dunklem Grund, während im Flammenspektrum dort das verwaschene Ende des noch mehr rötlich aussehenden Lichtes (soweit bei der geringen Helle noch Farbenunter-

schiede angebbar sind) sich findet. Die grünen Bande sind sicher verschieden in beiden Arten von Spektren. Der olivengrüne Streifen ist im Flammenspektrum etwas weniger brechbar als im Gasspektrum, der smaragdgrüne der Flamme entschieden stärker brechbar, als der der Gase. Ich fand bei Nebeneinanderlagerung, als der Smaragdstreif im CO-Spektrum recht schmal erschien, dass er gerade da endete, wo er im Flammenspektrum begann. Ganz genau kann ich das aber nicht mit voller Sicherheit behaupten, da ich mit sehr schwachen Spektren in diesem Falle mich begnügen musste.

Dem blauen Streifen 79—80·1 im Gasspektrum entspricht Dunkelheit im Flammenspektrum (auch wenn ich dieses noch so hell machte).

Die Flamme giebt einen blauen Streif bei 83, im Gasspektrum ist es dort dunkel.

Dieser blaue Flammenstreifen erstreckt sich von 83 bis 86, während im Gasspektrum ein ganz erheblich schwächerer nur von 84·2 bis 86 reicht.

93·2 bis 95 hell im Gas-, dunkel im Flammenspektrum. Im Flammenspektrum bemerkt man ganz deutlich die zwei violetten Streifen. Dem ersten entspricht im CO_2-Spektrum eine vollkommene Dunkelheit, während ich dort im CO-Spektrum zuweilen eine ganz schwache Aufhellung zu sehen glaubte.

Am Orte des zweiten, helleren Violett-Streifen des Flammenspektrums ist es in beiden Gasspektren sicher dunkel, auch in der Nachbarschaft ist keine Aufhellung zu erkennen.

Im CO_2-Spektrum noch etwas Licht bei 112 und bei 118, wo im Flammenspektrum nichts mehr zu sehen.

Die feinen schwarzen Linien, welche ich in den beiden grünen Banden des Flammenspektrums deutlichst sehe, habe ich mit denselben Hilfsmitteln in den Gasspektren trotz besonderer Aufmerksamkeit nicht auffinden können. Allein Wüllner hat sie (auch im blauen Band) sicher wahrgenommen; es lässt sich also nur sagen, dass sie im Flammenspektrum leichter zu entdecken sind.

Der brennende Kohlenwasserstoff (Leuchtgas) giebt, wie bemerkt, nur im explosiv-brennenden Teile das Bandenspektrum; mit dem Induktionsapparat zum Leuchten gebrachte Geissler-Röhren, deren eine mit CH_4, die andre mit Bonner Leuchtgas gefüllt, geben ähnliche Bandenspektren, die aber doch merkliche Verschiedenheit gegen die der CO_2 und der CO in Röhren und gegen das Bandenspektrum der Bunsenflamme erkennen lassen. Beide Röhren zeigten zuweilen das Linienspektrum des Wasserstoffs, allerdings auf ziemlich hellem, strei-

figem Grund; die Identität der Lage der hellsten drei Linien mit jenen des Wasserstoffs konnte ich feststellen, die gleichzeitig auftretenden Streifen ihrer Lage nach aber nicht sicher bestimmen, es war eine beständige Bewegung im Spektrum, es flimmerte förmlich. Oft schlug plötzlich das Wasserstoffspektrum über in das reine Bandenspektrum. Dieses ist weder genau dasselbe, wie es die Bunsenflamme liefert, noch wie man es mit CO_2 oder CO in Geissler-Röhren erhält. Es bestehen teils Verschiebungen der einander entsprechenden Banden, teils fehlen Einzelheiten. Am bemerkenswertesten ist das Fehlen des orangeroten Streifens, der in den Spektren der CO_2 und der CO so deutlich ist; ich habe öfter im CH_4 und im Leuchtgasspektrum (die untereinander auch geringe Verschiedenheiten erkennen lassen) an Stelle des orangeroten Streifens geradezu Dunkelheit gesehen, in andern Fällen noch eine schwache, mehr rot als orangerot aussehende Helligkeit. Der scharfe Rand des Smaragdstreifens ist in CH_4 um etwa einen Skalenteil weiter nach Rot hin verschoben, als im CO_2-Spektrum.

Die Ränder der hauptsächlichsten Bänder in den Spektren der CO_2- und der Leuchtgasröhre scheinen fast genau zusammenzufallen, während beim Vergleich von CH_4 und Leuchtgas merklichere Unterschiede bestehen. Da das Leuchtgasrohr aber immer nur schwach leuchtete, mag ich darüber mich nicht mit Sicherheit aussprechen.

Die Totalansicht der leuchtenden CO_2-Röhre ist schön grünlichblau, die der CH_4-Röhre purpurn oder rosa, die der Röhre mit Leuchtgas (viel weniger hell) ist fahl rötlich.

Die Hauptergebnisse meiner mit bescheidensten Hilfsmitteln angestellten Untersuchung lassen sich dahin aussprechen:

1. Es ist nicht richtig, dass leuchtende Gase und Dämpfe immer diskontinuierliche Spektren geben. Bei gewöhnlicher Verbrennung liefern sie kontinuierliche Spektren; nur bei der explosiven Verbrennung geben Kohlenwasserstoffe Bandenspektren, jedoch nicht der Wasserstoff, noch das Kohlenoxyd, noch der Schwefelkohlenstoffdampf. Hingegen habe ich beim Durchgange von Induktionsfunken durch verdünnte Gase und Dämpfe Bandenspektren erhalten.

2. Die diskontinuierlichen Spektren kohlenhaltiger Gase sind nicht identisch, sie sind nur ähnlich. Die Unterschiede in den Spektren verschiedener solcher Gase sind, meines Erachtens, grösser als sie bei demselben Gase durch Abänderung der Dichte, der Dicke der leuchtenden Schicht und der Temperatur hervorgebracht werden, die Verschiebungen der einzelnen Teile gegen die entsprechenden sind verschiedenen Sinnes.

3. Es scheint mir nicht möglich, ein bestimmtes Bandenspektrum des Kohlenstoffs anzugeben. Selbst das Kennzeichen, die weniger brechbaren Ränder aller Kohlentsoffbanden seien scharf, die brechbareren verwaschen, trifft nicht zu.

Anhang. Beim Einleiten von Kohlensäure in die Bunsenflamme erzielte ich eine so lebhafte rote Färbung, dass ich zunächst eine Beimischung von Strontium oder Lithium vermutete. Die Erscheinung trat nicht immer ein, und ich habe lange nach der Bedingung gesucht, durch Abänderung der Richtung des Kohlensäurestroms und der Einführungsstelle in die Flamme. Endlich fand ich, dass ein heftiger Strom von Kohlensäuregas nötig war, um die Färbung hervorzubringen, d. h. dass frische Salzsäure in den Entwickelungsapparat gegossen werden musste. Nun war auch die Erklärung gefunden; ich bemerkte im Spektrum ausser dem hellen roten Teile 42—44 auch noch den grünen Streifen 57—58. Das sind charakteristische Linien des Calciums. Es war also aus dem Entwickelungsapparat Chlorcalcium in die Flamme geschleudert worden. Auffallend ist, dass dessen Menge trotz langer Zuleitungsröhre, und sogar durch die vorgelegte Waschflasche hindurch, ausreichend war die Flammenreaktion hervorzubringen. War ganz reines Wasser frisch in die Waschflasche gebracht, so trat die Färbung nicht gleich, aber doch sehr bald ein; eine geringe Verunreinigung des Waschwassers durch mitgerissene Chlorcalciumsteile genügte schon.

Aschaffenburg, 2. September 1895.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren.

Von

Arthur A. Noyes und **William J. Hall**.

Zweck dieser Untersuchung war, zu ermitteln, ob die Glukoside durch Säuren nach denselben Gesetzen hydrolysiert werden, wie der Rohrzucker selbst. Als Vertreter dieser Körperklasse wurde das Salicin gewählt, da dieses das einzige Glied ist, welches die drei notwendigen Bedingungen: beträchtliche Löslichkeit, grosse Änderung des Drehvermögens durch Hydrolyse und Wohlfeilheit, in sich vereinigt. Diese Substanz spaltet sich nach den Angaben von Piria (Ann. Chem. **56**, 37) in Dextrose und Saligenin gemäss der Gleichung:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Findet die Umsetzung bei höherer Temperatur statt, so geht das Saligenin sekundär in sein Anhydrid Saliretin über. Da beide Substanzen optisch inaktiv sind, macht es nichts aus, welche sich bildet. Die ursprüngliche Linksdrehung des Salicins wandelt sich somit durch die Hydrolyse in eine von der Dextrose herrührende Rechtsdrehung um, wodurch eine leichte Verfolgung des Reaktionsverlaufs ermöglicht wird. Bezüglich der Löslichkeit des Salicins mag erwähnt werden, dass man eine (allerdings übersättigte) fünfprozentige Lösung bei 25° herstellen und aufbewahren kann. Die optische Drehung derselben beträgt bei 25° in einem 400 mm-Rohr — 12·32°.

Ehe die Geschwindigkeitsmessungen verwertet werden konnten, waren gewisse Vorversuche erforderlich. Es musste nämlich zunächst das Verhältnis zwischen der Drehung des Salicins im ursprünglichen Zustande und nach vollständiger Inversion ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine mit Säure versetzte fünfprozentige Salicinlösung einige Tage in geschlossenen Flaschen im Wasserbade erhitzt, bis sie keine Drehungsänderung mehr erlitt. Es ergab sich als Resultat drei unabhängiger Versuche übereinstimmend der Wert + 6·00°, woraus das Verhältnis 0·487 (gleich 6·00 : 12·32) folgt. Ein Inversionsversuch mit einer schwächeren Säure ergab auch einen identischen Wert.

Dann wurden Versuche angestellt, um zu bestimmen, ob die Drehung sich der Konzentration proportional ändert. Die folgende Tabelle enthält die Resultate. Als Konzentration c wird die Anzahl Gramm bezeichnet, welche in 100 ccm Lösung (bei 25° gemessen) enthalten sind. Die beobachtete Drehung bezieht sich, wie stets in dieser Untersuchung, auf Natriumlicht, auf ein Rohr von 4 dm Länge (l) und auf eine Temperatur von 25°. Dieselbe wurde mit einem Laurentschen Polariskop gemessen. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ $\left(\text{gleich } \frac{100\,\alpha}{cl}\right)$ wird wie gewöhnlich berechnet. Wie die Tabelle lehrt, bleibt sie innerhalb etwa eines Prozents, also innerhalb der Versuchsfehler bei den Geschwindigkeitsmessungen, konstant.

Konzentration c	Beobachtete Drehung α[1]	Spezifische Drehung $[\alpha]_D$
5·00	— 12·320°	61·60°
3·75	— 9·225	61·50
2·50	— 6·205	62·05
1·25	— 3·110	62·20

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden bei 95° in einem grossen mit Gasregulator und mit Rührwerk versehenen Thermostat ausgeführt. Die Wasseroberfläche wurde mit Paraffin überschichtet, um die Verdampfung zu vermindern. Die Salicinlösungen, nachdem man sie mit den passenden Mengen Säurelösung versetzt hatte, wurden mit dem Polariskop gemessen und in 500 ccm-Flaschen in den Thermostat eingeführt. Durch eine Spritzflascheneinrichtung wurden von Zeit zu Zeit Portionen von etwa 50 ccm ausgeblasen und augenblicklich durch Eiswasser abgekühlt. Die erste Portion wurde erst, nachdem die Badtemperatur erreicht war, also nach 30 bis 40 Minuten, herausgenommen und die Zeit von diesem Punkte an gezählt. Die Drehung der abgekühlten Lösungen wurde nachher bei ungefähr 25° gemessen.

Es war zu erwarten, dass der Reaktionsverlauf durch die allgemeine Differentialgleichung: $\frac{dx}{dt} = k(A - x)$ ausgedrückt sein würde. Dementsprechend geschah die Berechnung der Konstanten k nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c\alpha_0 + \alpha_1}{c\alpha_0 + \alpha},$$

worin α_0 der Drehungswinkel vor dem Erhitzen, α_1 derjenige der ersten zur Zeit Null herausgenommenen Portion, α derjenige, welcher irgend

[1]) Mittelwert der Ablesungen an zwei einzelnen Lösungen.

einer Zeit t entspricht, und c die vorher bestimmte Inversionskonstante, 0·487, bedeuten.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten. Als Rubrik werden die Natur und die Konzentration der vorhandenen Säure angegeben. Darunter und oberhalb der entsprechenden Versuchsreihe befinden sich die Werte α_0 des Drehungswinkels vor dem Erhitzen. Die Zeit ist in den Tabellen in Minuten ausgedrückt, und die nach der obigen Formel mit gewöhnlichen Logarithmen berechneten Konstanten sind sämtlich mit 10^5 multipliziert.

Erste Reihe			Zweite Reihe		
Zeit t	Drehungswinkel α	Konstante $k \times 10^5$	Zeit t	Drehungswinkel α	Konstante $k \times 10^5$
0·2-norm. Chlorwasserstoffsäure.					
	$\alpha_0 = -9·67°$			$\alpha_0 = -9·69°$	
0	— 7·44		0	— 7·53	
20	— 5·68	468	35	— 3·44	504
45	— 2·69	478	60	— 1·49	492
77	— 0·46	487	92	+ 0·60	511
110	+ 1·16	487	125	+ 1·73	490
150	+ 2·50	494	165	+ 2·68	472
0·1-norm. Chlorwasserstoffsäure.					
	$\alpha_0 = -9·67°$			$\alpha_0 = -9·69°$	
0	— 8·03		0	— 8·61	
35	— 6·04	211	25	— 7·00	238
75	— 4·05	216	60	— 5·06	229
125	— 1·96	225	100	— 2·97	242
185	— 0·12	228	150	— 1·07	243
285	+ 1·89	245	210	+ 0·45	236
0·05-norm. Chlorwasserstoffsäure.					
	$\alpha_0 = -9·67°$			$\alpha_0 = -9·69°$	
0	— 9·53		0	— 9·36	
40	— 8·39	90	40	— 7·98	107
110	— 6·11	108	110	— 5·98	106
200	— 4·28	100	200	— 3·50	115
300	— 2·17	105	300	— 1·74	112
420	— 0·44	105	420	— 0·03	112
0·2-norm. Schwefelsäure.					
	$\alpha_0 = -10·99°$			$\alpha_0 = -10·56°$	
0	— 9·17		0	— 8·97	
30	— 6·95	240	30	— 6·88	231
65	— 4·75	243	65	— 4·57	250
110	— 2·46	245	110	— 2·35	250
170	— 0·08	251	170	— 0·11	253
235	+ 1·32	237	235	+ 1·44	243
315	+ 2·83	237	315	+ 2·68	241

Erste Reihe			Zweite Reihe		
Zeit t	Drehungswinkel α	Konstante $k \times 10^5$	Zeit t	Drehungswinkel α	Konstante $k \times 10^5$
0·2-norm. Oxalsäure.					
	$\alpha_0 = -10{\cdot}95^{\circ}$			$\alpha_0 = -10{\cdot}58^{\circ}$	
0	— 7·51		0	— 6·98	
110	— 4·50	106	109	— 3·89	117
250	— 1·79	102	249	— 1·30	110
370	+ 0·21	108	370	+ 0·30	108
590	+ 2·27	106			
0·2-norm. Malonsäure.					
	$\alpha_0 = -10{\cdot}99^{\circ}$			$\alpha^0 = -10{\cdot}55^{\circ}$	
0	— 10·82		0	— 10·38	
290	— 8·46	23·7	265	— 8·28	23·8
655	— 6·54	20·4			
			0	— 10·53	
			290	— 8·51	20·7

Eine Betrachtung der obigen Resultate zeigt, dass die Konstanten im allgemeinen befriedigend sind, und dass somit die Reaktion ebenso wie die Zuckerinversion nach dem Gesetze der ersten Ordnung verläuft. Die vorkommenden kleinen Variationen rühren wahrscheinlich von den Temperaturschwankungen des Thermostaten her, denn obwohl diese ein Zehntel Grad nicht übertrafen, sind sie doch von Bedeutung, des sehr grossen Temperaturkoëffizienten der Reaktion wegen.

Die relative Wirkung der verschiedenen Säuren wird durch die folgende Tabelle erläutert. In Spalte I befinden sich die Mittelwerte der Konstanten. Spalte II enthält die relativen Werte der Konstanten bezogen auf diejenige der 0·2-normalen Chlorwasserstoffsäure gleich 1000. Spalte III endlich enthält die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, welche nach Ostwald[1]) die relative Wirkung einer halb-normalen Lösung dieser selben Säuren bei 25° auf die Rohrzuckerinversion ausdrücken.

Säure und ihre Konzentration	I	II	III
0·2-norm. Chlorwasserstoffsäure	489	1000	1000
0·1-norm. ,,	231	472	
0·05-norm. ,,	107	219	
0·2-norm. Schwefelsäure	244	499	536
0·2-norm. Oxalsäure	109	223	186
0·2-norm. Malonsäure	222	45	31

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 401.

Man ersieht, dass die entsprechenden Zahlen der zwei letzten Spalten von ungefähr gleicher Grösse sind. Die relativen Einflüsse der verschiedenen Säuren auf die Salicinhydrolyse und auf die Zuckerinversion sind also nahezu identisch. Es ist auch erwähnenswert, dass die chemische Wirksamkeit der Chlorwasserstoffsäure bei der Salicin-, ebenso wie bei der Zuckerreaktion schneller, die dissociierte Menge bekanntlich langsamer als die Konzentration zunimmt.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, August 1895.

Ueber die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Aenderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen, und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösung dissociierten Körpern.

Von

J. J. van Laar.

Zweite Abhandlung.

(Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung; Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Körper; Teilungsverhältnisse; Dissociation in heterogenen Lösungsmitteln; etc.)

I.

Die Änderungen des Dissociationsgrades bei Lösungen zweier binärer Elektrolyte, welche ein gemeinschaftliches Ion besitzen.

In unserer ersten Abhandlung (diese Zeitschr. **15**, 457—497) sahen wir (S. 471), dass, wenn $\frac{1}{R}(-\psi_2' + \psi_3' + \psi_4') = \log K$ gesetzt wird, für das Dissociationsgleichgewicht die Gleichung gilt:

$$\frac{c_3 c_4}{c_2} = K,$$

wo c_2, c_3, c_4 die Konzentrationen resp. des nicht dissociierten Teiles der gelösten Substanz und ihrer Ionen sind.

Denken wir uns jetzt eine Lösung von zwei Substanzen A/B und A/C, mit ursprünglichen Konzentrationen $\sigma = \frac{\nu}{n_1}$, $\sigma' = \frac{\nu'}{n_1}$, so ist

$$n_2 = (1-\alpha)\nu; \qquad n_2' = (1-\alpha')\nu'$$
$$n_3 = n_4 = \alpha\nu; \qquad n_3' = n_4' = \alpha'\nu',$$

folglich

$$c_2 = \frac{n_2}{n_1 + (n_2 + n_3 + n_4) + (n_2' + n_3' + n_4')} =$$
$$= \frac{(1-\alpha)\nu}{n_1 + (1+\alpha)\nu + (1+\alpha')\nu'} = \frac{(1-\alpha)\sigma}{1 + (1+\alpha)\sigma + (1+\alpha')\sigma'}.$$

Schreiben wir für den Nenner dieses Bruches, welcher bei verdünnten Lösungen nahezu $=1$ ist, Θ, so wird:

$$c_2 = \frac{(1-\alpha)\sigma}{\Theta} \quad c_3 = c_4 = \frac{\alpha\sigma}{\Theta}, \quad c_2' = \frac{(1-\alpha')\sigma'}{\Theta}, \quad c_3' = c_4' = \frac{\alpha'\sigma'}{\Theta}.$$

Sind c_4 und c_4' die partiellen Konzentrationen des gemeinschaftlichen Ions A, so ist die totale Konzentration dieses Ions:

$$c_4 + c_4' = \frac{\alpha\sigma + \alpha'\sigma'}{\Theta}.$$

Dadurch bekommen wir die beiden Dissociationsgleichungen:

$$\frac{\alpha(\alpha\sigma + \alpha'\sigma')}{(1-\alpha)\Theta} = K \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'(\alpha\sigma + \alpha'\sigma')}{(1-\alpha')\Theta} = K',$$

woraus, wenn K, K', σ und σ' bekannt sind, α und α' gefunden werden können.

Betrachten wir nur verdünnte Lösungen, so sind K und K' nicht mehr von den Konzentrationen abhängig, und kann für Θ annähernd 1 geschrieben werden. Dann ist K bei oder ohne Gegenwart des zweiten Körpers ganz die nämliche konstante Grösse, und ebenso K' bei oder ohne die Gegenwart des ersten Körpers, und es ist:

$$\frac{\alpha(\alpha\sigma + \alpha'\sigma')}{1-\alpha} = K \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'(\alpha\sigma + \alpha'\sigma')}{1-\alpha'} = K'. \tag{1}$$

Führen wir also die Dissociationsgrade α_0 und α_0' ein, wenn jeder der beiden Körper gesondert gegenwärtig ist, so ist auch:

$$\frac{\alpha_0^2\sigma}{1-\alpha_0} = K; \quad \frac{\alpha_0'^2\sigma'}{1-\alpha_0'} = K',$$

deshalb

$$\frac{\alpha(\alpha\sigma + \alpha'\sigma')}{1-\alpha} = \frac{\alpha_0^2\sigma}{1-\alpha_0} \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'(\alpha\sigma + \alpha'\sigma')}{1-\alpha'} = \frac{\alpha_0'^2\sigma'}{1-\alpha_0'},$$

oder

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\left(1 + \frac{\alpha'\sigma'}{\alpha\sigma}\right) = \frac{\alpha_0^2}{1-\alpha_0} \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'}\left(1 + \frac{\alpha\sigma}{\alpha'\sigma'}\right) = \frac{\alpha_0'^2}{1-\alpha_0'}. \tag{2}$$

Da $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ mit α zunimmt, so geht aus beiden Gleichungen hervor, dass sowohl $\alpha < \alpha_0$ als $\alpha' < \alpha_0'$ sein wird, dass also eine gegenseitige Deprimation des Dissociationsgrades stattfindet.

Ist bei gleichen Konzentrationen α_0 klein gegen α_0', so wird auch K viel kleiner als K', und daher auch α klein gegen α' sein. Ist doch $\frac{\alpha}{1-\alpha} : \frac{\alpha'}{1-\alpha'} = K : K'$ (siehe (1)). Der Faktor $1 + \frac{\alpha'\sigma'}{\alpha\sigma}$ ist dann (wenn nämlich σ' nicht zu klein gegen σ ist) sehr gross, während $1 + \frac{\alpha\sigma}{\alpha'\sigma'}$

nicht weit von 1 verschieden sein wird. Daraus geht hervor: α viel kleiner als α_0, doch α' nur sehr wenig kleiner als α_0' (siehe (2)), d. h.:

Wird zu einer verdünnten Lösung einer schwach dissociierten Substanz eine (nicht allzukleine) Menge einer stark dissociierten Substanz gefügt, so wird der Dissociationsgrad der schwach dissociierten Substanz sich bedeutend verringern, während derjenige der stark dissociierten Substanz fast ungeändert bleibt.

Aus den beiden bestimmenden Gleichungen (1) können α und α' folgenderweise berechnet werden.

Da $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{\alpha\sigma + \alpha'\sigma'}$ und $\frac{\alpha'}{1-\alpha'} = \frac{K'}{\alpha\sigma + \alpha'\sigma'}$, so ist, wenn $\alpha\sigma + \alpha'\sigma' = x$ gesetzt wird, so dass $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{x}$, $\frac{\alpha'}{1-\alpha'} = \frac{K'}{x}$,

$$\alpha = \frac{K}{K+x}; \quad \alpha' = \frac{K'}{K'+x}. \tag{3}$$

Zur Bestimmung von x hat man dann:

$$\frac{K\sigma}{K+x} + \frac{K'\sigma'}{K'+x} = x, \tag{4}$$

eine Gleichung dritten Grades, welche nur angenähert gelöst werden kann. Ist x bekannt, so sind auch durch (3) sofort α und α' zu berechnen.

Bemerkung. Obiges Problem ist zuerst von Arrhenius behandelt.

II.

Die Änderungen des Dissociationsgrades bei Lösungen von vier binären Elektrolyten, von welchen je zwei ein gemeinschaftliches Ion besitzen.

Dieses Problem ist von mir in meiner Thermodynamik in der Chemie, S. 162ff., eingehend behandelt, doch ist auch hier Arrhenius der Vorläufer gewesen.

Seit längerer Zeit bin ich jedoch zu der Einsicht gelangt, dass das sogenannte Arrheniussche Theorem:

$$\alpha_1(\nu_1 - x) \times \alpha_2(\nu_2 - x) = \alpha_3(\nu_3 + x) \times \alpha_4(\nu_4 + x)$$

eine gänzlich fiktive Bedeutung hat.

Denken wir uns nämlich die vier Substanzen

A_1/B_1	A_2/B_2	A_1/B_2	A_2/B_1
$(NaCl)$	(KNO_3)	$(NaNO_3)$	(KCl),

mit den ursprünglich (d. h. vor der Lösung) gegenwärtigen Molekülzahlen ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4, auf n_1 g-Mol. Wasser, so werden, wenn nach dem Zusammenbringen in die Lösung x g-Mol. des Systems $A_1/B_1 + A_2/B_2$ in x g-Mol. des Systems $A_1/B_2 + A_2/B_1$ übergeführt sind, die Molekülzahlen $\nu_1 - x$, $\nu_2 - x$, $\nu_3 + x$ und $\nu_4 + x$ geworden sein. Sind dann weiter α_1, α_2, α_3 und α_4 die vier Dissociationsgrade, so haben wir bei verdünnten Lösungen, wo die Grössen K nicht mehr von den Konzentrationen abhängig sein, und wo $n_1 + (1+\alpha_1)(\nu_1 - x) + (1+\alpha_2)(\nu_2 - x) + (1+\alpha_3)(\nu_3 + x) + (1+\alpha_4)(\nu_4 + x)$ annähernd $= n_1$ gesetzt werden kann:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{für } A_1/B_1: \frac{C_{A_1} \times C_{B_1}}{C_{A_1 B_1}} = K_1, \text{ oder} \\
&\frac{[\alpha_1(\nu_1 - x) + \alpha_3(\nu_3 + x)][\alpha_1(\nu_1 - x) + \alpha_4(\nu_4 + x)]}{(1-\alpha_1)(\nu_1 - x)\, n_1} = K_1 \\
&\text{für } A_2/B_2: \frac{C_{A_2} \times C_{B_2}}{C_{A_2 B_2}} = K_2, \text{ oder} \\
&\frac{[\alpha_2(\nu_2 - x) + \alpha_4(\nu_4 + x)][\alpha_2(\nu_2 - x) + \alpha_3(\nu_3 + x)]}{(1-\alpha_2)(\nu_2 - x)\, n_1} = K_2 \\
&\text{für } A_1/B_2: \frac{C_{A_1} \times C_{B_2}}{C_{A_1 B_2}} = K_3, \text{ oder} \\
&\frac{[\alpha_1(\nu_1 - x) + \alpha_3(\nu_3 + x)][\alpha_2(\nu_2 - x) + \alpha_3(\nu_3 + x)]}{(1-\alpha_3)(\nu_3 + x)\, n_1} = K_3 \\
&\text{für } A_2/B_1: \frac{C_{A_2} \times C_{B_1}}{C_{A_2 B_1}} = K_4, \text{ oder} \\
&\frac{[\alpha_2(\nu_2 - x) + \alpha_4(\nu_4 + x)][\alpha_1(\nu_1 - x) + \alpha_4(\nu_4 + x)]}{(1-\alpha_4)(\nu_4 + x)\, n_1} = K_4
\end{aligned}\right\} \cdot (5)$$

Das sind also vier Gleichungen mit fünf unbekannten Grössen α_1, α_2, α_3, α_4 und x, so dass das Problem unbestimmt bleibt. Dass dieses in der That der Fall ist, geht aus folgender einfachen Überlegung hervor.

Denken wir uns von den vier Körpern die folgenden Molekülzahlen der dissociierten und nicht-dissociierten Anteile vorhanden:

$A_1 B_1$		$A_2 B_2$		$A_1 B_2$		$A_2 B_1$			
1		2		1		10		A_1-Ionen	$3+4 = 7$
A_1	B_1	A_2	B_2	A_1	B_2	A_2	B_1	A_2 „	$12+9 = 21$
3	3	12	12	4	4	9	9	B_1 „	$3+9 = 12$
								B_2 „	$12+4 = 16$,

so kann man sich die Verteilung gleich gut so denken:

1		2		1		10			
1	1	10	10	6	6	11	11	A_1-Ionen	$1+6 = 7$
								A_2 „	$10+11 = 21$
								B_1 „	$1+11 = 12$
								B_2 „	$10+6 = 16$,

oder auch:

$$\underbrace{7 \qquad 7}_{1} \quad \underbrace{16 \qquad 16}_{2} \quad \underbrace{0 \qquad 0}_{1} \quad \underbrace{5 \qquad 5}_{10}$$

A_1-Ionen	$7+0 =$	7
A_2 „	$16+5 =$	21
B_1 „	$7+5 =$	12
B_2 „	$16+0 =$	$16.$

Im ersten Falle ist $v_1 - x = 4$, $v_2 - x = 14$, $v_3 + x = 5$, $v_4 + x = 19$; im zweiten Falle sind die nämlichen Grössen resp. 2, 12, 7, 21; im dritten Falle 8, 18, 1, 15.

Im zweiten Falle ist x um 2 Einheiten grösser, und im dritten Falle um 4 Einheiten kleiner als im ersten Falle; auch sind die Dissociationsgrade gänzlich verschieden, und doch hat sich in der Lösung gar nichts geändert. Die gleichen Mengen der nicht dissociierten Anteile, die gleichen totalen Mengen der verschiedenen Ionen sind vorhanden geblieben. Wollen wir jedoch dekretieren, welche Ionen bei $A_1 B_1$ eingeteilt werden sollen, welche bei $A_2 B_2$, u. s. w., so können wir ein Prinzip heranziehen, welches sich z. B. auf Analogie mit den Lösungen bezieht, wo nur A_1/B_1 und A_1/B_2 vorhanden sind, oder nur A_2/B_2 und A_2/B_1. Doch wird eine derartige künstliche Einteilung selbstverständlich immer eine ganz willkürliche bleiben.

Sind z. B. nur A_1/B_1 und A_1/B_2 beisammen, so ist, wenn bei den gleichen Mengen $v_1 - x$ und $v_3 + x$, und den gleichen Dissociationsgraden α_1 und α_3 das Gleichgewicht bestehen bleiben soll:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha_1(v_1-x)[\alpha_1(v_1-x)+\alpha_3(v_3+x)]}{(1-\alpha_1)(v_1-x)n_1} &= K_1 \\ \frac{\alpha_3(v_3+x)[\alpha_1(v_1-x)+\alpha_3(v_3+x)]}{(1-\alpha_3)(v_3+x)n_1} &= K_3 \end{aligned}\right\},$$

deshalb: $$\frac{\alpha_1(v_1-x)}{\alpha_3(v_3+x)} = \frac{K_1(1-\alpha_1)(v_1-x)}{K_3(1-\alpha_3)(v_3+x)};$$

während aus der ersten und dritten der Gleichungen (5) hervorgeht:

$$\frac{\alpha_1(v_1-x)+\alpha_4(v_4+x)}{\alpha_2(v_2-x)+\alpha_3(v_3+x)} = \frac{K_1(1-\alpha_1)(v_1-x)}{K_3(1-\alpha_3)(v_3+x)},$$

so dass $$\frac{\alpha_1(v_1-x)}{\alpha_3(v_3+x)} = \frac{\alpha_1(v_1-x)+\alpha_4(v_4+x)}{\alpha_2(v_2-x)+\alpha_3(v_3+x)},$$

oder $$\underline{\alpha_1(v_1-x)\times\alpha_2(v_2-x) = \alpha_3(v_3+x)\times\alpha_4(v_4+x),} \tag{6}$$

wodurch dann mit (5) drei Grössen $\alpha_1 \ldots \alpha_4$ und x völlig bestimmt wären. Das gleiche Resultat würde erhalten sein, wenn eine Lösung betrachtet war, wo nur A_2/B_2 und A_2/B_1 vorhanden waren. Die (fiktive) Gleichung (6) ist zuerst von Arrhenius hergeleitet, sich

dabei auf ähnliche Überlegungen stützend (Theorie der **isohydrischen** Lösungen).

Sind die 5 Grössen $\alpha_1 \ldots \alpha_4$ und x durch die 4 Gleichungen (5) unbestimmt, so ist dies nicht der Fall mit den 4 Grössen C_{A_1}, C_{B_1}, C_{A_2}, C_{B_2}, oder mit den 4 Grössen $C_{A_1B_1}$, $C_{A_2B_2}$, $C_{A_1B_2}$, $C_{A_2B_1}$. Die **Gesamtmengen** der vorhandenen Ionen irgend einer Art, oder der nicht-dissociierten Teile der 4 gegenwärtigen Körper sind völlig bestimmt, nur ist es die **Verteilung** der Ionen auf die nicht-dissociierten Teile der vier Körper, welche unbestimmt, willkürlich bleibt.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$C_{A_1}\,(Na) = \alpha_1 \frac{\nu_1 - x}{n_1} + \alpha_3 \frac{\nu_3 + x}{n_1} = P_{1.3}$$

$$C_{A_2}\,(K) = \alpha_2 \frac{\nu_2 - x}{n_1} + \alpha_4 \frac{\nu_4 + x}{n_1} = P_{2.4}$$

$$C_{B_1}\,(Cl) = \alpha_1 \frac{\nu_1 - x}{n_1} + \alpha_4 \frac{\nu_4 + x}{n_1} = P_{1.4}$$

$$C_{B_2}(NO_3) = \alpha_2 \frac{\nu_2 - x}{n_1} + \alpha_3 \frac{\nu_3 + x}{n_1} = P_{2.3}$$

$$C_{A_1B_1}\,(Na\,Cl) = (1 - \alpha_1) \frac{\nu_1 - x}{n_1} = Q_1$$

$$C_{A_2B_2}\,(KNO_3) = (1 - \alpha_2) \frac{\nu_2 - x}{n_1} = Q_2$$

$$C_{A_1B_2}(NaNO_3) = (1 - \alpha_3) \frac{\nu_3 + x}{n_1} = Q_3$$

$$C_{A_2B_1}\,(K\,Cl) = (1 - \alpha_4) \frac{\nu_4 + x}{n_1} = Q_4\,,$$

so werden unsere Gleichungen (5):

$$\frac{P_{1.3} \times P_{1.4}}{Q_1} = K_1, \quad \frac{P_{2.3} \times P_{2.4}}{Q_2} = K_2, \quad \frac{P_{1.3} \times P_{2.3}}{Q_3} = K_3, \quad \frac{P_{1.4} \times P_{2.4}}{Q_4} = K_4,$$

oder da:

$$Q_1 + Q_3 + P_{1.3} = \frac{\nu_1 + \nu_3}{n_1} = \sigma_{1.3}$$

$$Q_2 + Q_4 + P_{2.4} = \frac{\nu_2 + \nu_4}{n_1} = \sigma_{2.4}$$

$$Q_1 + Q_4 + P_{1.4} = \frac{\nu_1 + \nu_4}{n_1} = \sigma_{1.4}$$

$$Q_2 + Q_3 + P_{2.3} = \frac{\nu_2 + \nu_3}{n_1} = \sigma_{2.3}\,,$$

auch

$$\left.\begin{aligned}(\sigma_{1.3} - Q_1 - Q_3)(\sigma_{1.4} - Q_1 - Q_4) = K_1 Q_1 \\ (\sigma_{2.3} - Q_2 - Q_3)(\sigma_{2.4} - Q_2 - Q_4) = K_2 Q_2 \\ (\sigma_{1.3} - Q_1 - Q_3)(\sigma_{2.3} - Q_2 - Q_3) = K_3 Q_3 \\ (\sigma_{1.4} - Q_1 - Q_4)(\sigma_{2.4} - Q_2 - Q_4) = K_4 Q_4\end{aligned}\right\}, \quad (7)$$

aus welchen Gleichungen die 4 Grössen Q_1, Q_2, Q_3 und Q_4 (die nicht-dissociierten Teile) bestimmt werden können, und dann weiter die Grössen $P_{1.3}$, u. s. w. (die Gesamtmengen der verschiedenen Ionen) aus den vorhergehenden Gleichungen.

Sind ursprünglich ν_3 und $\nu_4 = 0$, so ist $\sigma_{1.3} = \sigma_{1.4} = \frac{\nu_1}{n_1} = \sigma_1$, $\sigma_{2.3} = \sigma_{2.4} = \frac{\nu_2}{n_2} = \sigma_2$.

Bemerkungen. Aus (7) geht noch die Beziehung hervor:

$$K_1 Q_1 \times K_2 Q_2 = K_3 Q_3 \times K_4 Q_4,$$

oder

$$\frac{Q_1 Q_2}{Q_3 Q_4} = \frac{K_3 K_4}{K_1 K_2} = \text{konstant},$$

d. h. die nicht-dissociierten Anteile des ersten Systems stehen zu denjenigen des zweiten Systems in einem bestimmten Verhältnis (Massenwirkungsgesetz).

Aus den oberhalb (7) stehenden Gleichungen geht hervor:

$$(P_{1.3} + P_{2.4}) - (\sigma_{1.3} + \sigma_{2.4}) = (P_{1.4} + P_{2.3}) - (\sigma_{1.4} + \sigma_{2.3}),$$

oder da $\sigma_{1.3} + \sigma_{2.4} = \sigma_{1.4} + \sigma_{2.3}$ ist:

$$\underset{(Na)}{P_{1.3}} + \underset{(K)}{P_{2.4}} = \underset{(Cl)}{P_{1.4}} + \underset{(NO_3)}{P_{2.3}},$$

welches aussagt, dass die Anzahl der positiven Ionen immer derjenigen der negativen gleich sein wird.

III.

Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz einer zweiten Substanz mit gemeinschaftlichem Ion.

Bei einer gesättigten Lösung einer schwer löslichen Substanz ist bekanntlich:

$$(1 - \alpha) s = C,$$

wo $\log C = \frac{1}{R}(-\psi_b + \psi_2')$ ist, s die Sättigungskonzentration, und deshalb $(1 - \alpha) s = c_2$ die Konzentration des nicht-dissociierten Teiles der gelösten Substanz angiebt (siehe Abh. I, diese Zeitschrift **15**, 468).

Bei verdünnten Lösungen kann nämlich für $c_2 = \frac{(1-\alpha) s}{1 + (1 + \alpha) s}$ annähernd $(1 - \alpha) s$ geschrieben werden, und C ist dann auch von den Konzentrationen unabhängig.

Wenn deshalb durch das Zusetzen einer geringen Quantität einer zweiten Substanz mit gemeinschaftlichem Ion, α und s sich ändern, so hat man als erste Gleichung:

$$(1-\alpha_0)s_0 = (1-\alpha)s. \tag{8}$$

Weiter gilt für das Dissociationsgleichgewicht des ersten Körpers (siehe I):

$$\frac{\alpha(\alpha s + \alpha'\sigma')}{1-\alpha} = K,$$

so dass auch

$$\frac{\alpha_0 s_0(\alpha_0 s_0)}{(1-\alpha_0)s_0} = \frac{\alpha s(\alpha s + \alpha'\sigma')}{(1-\alpha)s},$$

oder mit Rücksicht auf (8):

$$(\alpha_0 s_0)^2 = \alpha s(\alpha s + \alpha'\sigma'), \tag{9}$$

eine zweite Gleichung, in welcher α' und σ' den Dissociationsgrad und die Konzentration der zugesetzten Substanz bedeuten.

α' kann entweder $=\alpha_0'$ gesetzt werden, oder berechnet werden mittels einer dritten Gleichung:

$$\frac{\alpha'(\alpha s + \alpha's')}{1-\alpha'} = K'.$$

Aus (8) und (9) ist ersichtlich, dass α stets kleiner ist als α_0, und $s < s_0$. Denn aus (9) geht hervor $\alpha_0 s_0 < \alpha s$, und da nach (8) $\alpha_0 s_0 - \alpha s = s_0 - s$, so ist auch $s_0 > s$. Weiter ist dann nach (8) $1-\alpha > 1-\alpha_0$, folglich $\alpha_0 > \alpha$.

Es findet somit stets Erniedrigung der Löslichkeit statt, wenn der verdünnten gesättigten Lösung einer Substanz eine gewisse Menge einer zweiten Substanz mit gemeinschaftlichem Ion zugesetzt wird.

Aus (9) geht hervor $\alpha s = \frac{1}{2}\left\{-\alpha'\sigma' + \sqrt{(\alpha'\sigma')^2 + 4(\alpha_0 s_0)^2}\right\}$, oder da $s_0 - s = \alpha_0 s_0 - \alpha s$:

$$s_0 - s = \alpha_0 s_0 + \tfrac{1}{2}\alpha'\sigma' - \sqrt{(\tfrac{1}{2}\alpha'\sigma')^2 + (\alpha_0 s_0)^2},$$

oder wenn die relative Löslichkeitserniedrigung $\frac{s_0 - s}{s_0}$ eingeführt wird:

$$\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0(1 + p - \sqrt{1+p^2}), \tag{10}$$

wenn $\frac{1}{2}\frac{\alpha'\sigma'}{\alpha_0 s_0} = p$ gesetzt wird.

Da $1 + p - \sqrt{1+p^2}$ mit p zunimmt, so wird es besonders vorteilhaft sein, wenn α' (also auch α_0') und σ' relativ gross, s_0 dagegen klein genommen wird. Was α_0 betrifft, so wird bei grossen Werten

von p ein grosser Wert von α_0, dagegen bei kleinen Werten von p auch ein geringer Wert von α_0 von Vorteil sein. Denn bei grossem p (auch $\alpha_0'\sigma'$ ist dann gross gegen $\alpha_0 s_0$) nähert sich $\frac{s_0 - s}{s_0}$ zu

$$\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0 \left(1 - \frac{\alpha_0 s_0}{\alpha' \sigma'}\right),$$

und hat, da $\frac{\alpha_0 s_0}{\alpha' \sigma'}$ jetzt gering ist, der Faktor α_0 den grössten Einfluss. Ist jedoch $\alpha_0'\sigma'$ klein gegen $\alpha_0 s_0$, also auch p klein, so wird α' beträchtlich von α_0 beeinflusst werden, und ist α' erst in ihrer Abhängigkeit von anderen bestimmenden Grössen auszudrücken. Nun ist immer $\frac{\alpha}{1-\alpha} : \frac{\alpha'}{1-\alpha'} = K : K'$ oder $= \frac{\alpha_0^2 s_0}{1-\alpha_0} : \frac{\alpha_0'^2 \sigma'}{1-\alpha_0'}$. Aber für α ist jetzt α_0 zu schreiben, folglich ist $1 : \frac{\alpha'}{1-\alpha'} = \alpha_0 s_0 : \frac{\alpha_0'^2 \sigma'}{1-\alpha_0'}$, so dass $\frac{\alpha'}{1-\alpha'} = \frac{\alpha_0'^2 \sigma'}{(1-\alpha_0')\alpha_0 s_0}$, folglich $\alpha' = \frac{\alpha_0'^2 \sigma'}{(1-\alpha_0')\alpha_0 s_0 + \alpha_0'^2 \sigma'}$.

Da jetzt $\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0 p = \frac{1}{2} \frac{\alpha' \sigma'}{s_0}$, so ist

$$\frac{s_0 - s}{s_0} = \frac{1}{2} \frac{\alpha_0'^2 \sigma'^2}{s_0 \{(1-\alpha_0')\alpha_0 s_0 + \alpha_0'^2 \sigma'\}},$$

woraus ersichtlich, dass jetzt ein geringer Wert von α_0 einen relativ grossen Wert für $\frac{s_0 - s}{s_0}$ geben wird.

Ist $\alpha_0 = 0$, so ist $p = \infty$, und $\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0 = 0$. Ist $\alpha_0' = 0$, so ist $p = 0$, und $\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0 p$ auch in diesem Falle $= 0$, d. h.:

Nicht-Elektrolyte werden in ihrer Löslichkeit nicht von andren Körpern mit pseudo-gemeinschaftlichem Ion beeinflusst, und üben auch umgekehrt keinerlei Einfluss auf andere derartige Körper aus.

Die strenge Lösung obigen Problems ist nicht einfach, und würde am bequemsten folgenderweise zu führen sein.

Die Gleichungen sind:

$$(1-\alpha_0) s_0 = (1-\alpha) s; \quad \frac{\alpha}{1-\alpha}(\alpha s + \alpha' \sigma') = \frac{\alpha_0^2 s_0}{1-\alpha_0};$$

$$\frac{\alpha'}{1-\alpha'}(\alpha s + \alpha' \sigma') = \frac{\alpha_0'^2 \sigma'}{1-\alpha_0'}.$$

Deshalb $\frac{\alpha}{1-\alpha} : \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} = \frac{\alpha_0 s_0}{\alpha s + \alpha' \sigma'}$; $\frac{\alpha'}{1-\alpha'} : \frac{\alpha_0'}{1-\alpha_0'} = \frac{\alpha_0' \sigma'}{\alpha s + \alpha' \sigma'}$,

oder wenn $\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} = x$, $\frac{\alpha'(1-\alpha_0')}{\alpha_0'(1-\alpha')} = y$ gesetzt wird, $\frac{x}{y} = \frac{\alpha_0 s_0}{\alpha_0' \sigma'}$,

oder mit $\frac{\alpha_0' \sigma'}{\alpha_0 s_0} = a$, $y = a x$.

Da $\frac{\alpha'}{1-\alpha'} = y \frac{\alpha_0'}{1-\alpha_0'}$ ist, so ist $\alpha' = \frac{y \frac{\alpha_0'}{1-\alpha_0'}}{1 + y \frac{\alpha_0'}{1-\alpha_0'}}$, und kann die zweite obiger drei Gleichungen geschrieben werden $\left(s = \frac{1-\alpha_0}{1-\alpha} s_0\right)$:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha}\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}(1-\alpha_0)s_0 + \sigma' \frac{a x \frac{\alpha_0'}{1-\alpha_0'}}{1 + a x \frac{\alpha_0'}{1-\alpha_0'}}\right) = \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} \alpha_0 s_0,$$

oder $$x(x \,.\, \alpha_0 s_0 + \sigma' .\, \mathrm{Bruch}) = \alpha_0 s_0,$$

oder da $\frac{a \alpha_0' \sigma'}{\alpha_0 s_0} = a^2$,

$$x^2\left(1 + \frac{a^2}{(1-\alpha_0') + a x \alpha_0'}\right) = 1,$$

folglich $$a^2 x^2 = (1 - x^2)\left((1-\alpha_0') + a x \alpha_0'\right), \tag{11}$$

aus welcher Gleichung dritten Grades x durch Annäherung berechnet werden kann. Weiter ist dann $\frac{s_0 - s}{s_0} = 1 - \frac{1-\alpha_0}{1-\alpha} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{1-\alpha}$, oder da $1 - x = 1 - \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0(1-\alpha)}$ ist:

$$\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0(1-x). \tag{12}$$

Ist auch die Lösung des zweiten zugesetzten Körpers gesättigt, so kann von einer gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung die Rede sein. Wir haben alsdann folgende Gleichungen:

Für den ersten Körper: $\left.\begin{array}{l}(1-\alpha_0)s_0 = (1-\alpha)s \\ (\alpha_0 s_0)^2 = \alpha s(\alpha s + \alpha' s')\end{array}\right\}$; Für den zweiten Körper: $\left.\begin{array}{l}(1-\alpha_0')s_0' = (1-\alpha')s' \\ (\alpha_0' s_0')^2 = \alpha' s'(\alpha s + \alpha' s')\end{array}\right\}$, (13)

welche leicht zu lösen sind. Es ist nämlich (Addition der zwei unteren Gleichungen): $\alpha s + \alpha' s' = \sqrt{\alpha_0^2 s_0^2 + \alpha_0'^2 s_0'^2}$,

somit $\alpha s = \frac{\alpha_0^2 s_0^2}{\sqrt{\alpha_0^2 s_0^2 + \alpha_0'^2 s_0'^2}}$; $\alpha' s' = \frac{\alpha_0'^2 s_0'^2}{\sqrt{\alpha_0^2 s_0^2 + \alpha_0'^2 s_0'^2}}$,

oder, mit Rücksicht auf die zwei oberen Gleichungen, und wenn $\frac{\alpha_0' s_0'}{\alpha_0 s_0} = a$ gesetzt wird:

$$s_0 - s = \alpha_0 s_0 - \frac{\alpha_0 s_0}{\sqrt{1+a^2}}; \qquad s_0' - s' = \alpha_0' s_0' - \frac{\alpha_0' s_0'}{\sqrt{1+a^{-2}}},$$

oder
$$\frac{s_0 - s}{s_0} = \alpha_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+a^2}}\right); \qquad \frac{s_0' - s'}{s_0'} = \alpha_0' \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+a^{-2}}}\right). \quad (14)$$

Die zweiten Glieder sind positiv, d. h. es findet gegenseitige Löslichkeitserniedrigung statt. Auch ist dieses (in gleicher Weise wie oben) aus den ursprünglichen Gleichungen (13) ersichtlich.

Da mit Zunahme von s_0 die Grösse $\frac{s_0 - s}{s_0}$ abnimmt, dagegen $\frac{s_0' - s'}{s_0'}$ zunimmt; und umgekehrt mit Zunahme von s_0', $\frac{s_0 - s}{s_0}$ zunimmt, hingegen $\frac{s_0' - s'}{s_0'}$ abnimmt, so wird eine relativ grosse Erniedrigung der Löslichkeit des ersten Körpers (gegen eine relativ geringe Erniedrigung der Löslichkeit des zweiten Körpers) stattfinden, wenn s_0 relativ klein, s_0' relativ gross ist; und umgekehrt.

Was den Einfluss von α_0 und α_0' betrifft, so ist derselbe, wie im vorhergehenden Problem, nicht immer im gleichen Sinne.

Denn $\frac{d}{d\alpha_0}\left(\frac{s_0 - s}{s_0}\right) = 1 - \frac{1 + 2a^2}{(1+a^2)^{3/2}}$, und dieses ist positiv, so lange $a^4 - a^2 - 1 > 0$, d. h. so lange $a > \sqrt{\frac{1+\sqrt{5}}{2}}$, oder $a > 1{\cdot}272$ ist. Ebenso wird $\frac{d}{d\alpha_0'}\left(\frac{s_0' - s'}{s_0'}\right)$ positiv sein, so lange $\frac{1}{a} > 1{\cdot}272$, oder $a < 0{\cdot}786$ ist. Weiter ist $\frac{d}{d\alpha_0}\left(\frac{s_0' - s'}{s_0'}\right)$ immer positiv, und ebenso $\frac{d}{d\alpha_0'}\left(\frac{s_0 - s}{s_0}\right)$, so dass wir sagen können:

Die Löslichkeitserniedrigung des ersten Körpers ist um so grösser, je grösser α_0 und α_0' beide sind, so lange $a > 1{\cdot}272$; dagegen je kleiner α_0 und je grösser α_0', so lange $a < 1{\cdot}272$ ist. Die Löslichkeitserniedrigung des zweiten Körpers ist um so grösser, je grösser α_0 und α_0' beide, so lange $a < 0{\cdot}786$; hingegen je kleiner α_0' und je grösser α_0, wenn $a > 0{\cdot}786$ ist.

Im allgemeinen kann gesagt werden:

Die Löslichkeit eines Körpers wird um so stärker verringert, je grösser die Menge (s_0') und der Dissociationsgrad (α_0') des zugesetzten Körpers ist, je geringer jedoch die Menge (s_0) des betrachteten Körpers. Der Einfluss des Dissociationsgrades (α_0) des in Rede stehenden Körpers ist nicht immer der nämliche: Bei grösseren

Werten der aktiven Menge des zugesetzten Körpers wird ein grosser Wert von α_0 im Vorteil sein, bei kleineren Werten davon hingegen ein geringer Wert von α_0.

Bemerkung. Ist $\alpha_0 = 0$, so sind beide Erniedrigungen $= 0$; ebenso wenn $\alpha_0' = 0$ ist: Nicht-Elektrolyte üben wiederum keinerlei Einfluss aus.

IV.

Löslichkeitserhöhung durch Zusatz einer zweiten Substanz mit nicht gemeinschaftlichem Ion.

Wird einer verdünnten, gesättigten Lösung eines Elektrolyten A_1/B_1 eine Menge eines zweiten Elektrolyten A_2/B_2 zugesetzt, so kann leicht nachgewiesen werden, dass dadurch die Löslichkeit des ersten Körpers eine Erhöhung erfährt.

Wir haben nämlich in diesem Falle ausser der Gleichung

$$\{1-(\alpha_1)_0\}(s_1)_0 = (1-\alpha_1)s_1', \text{ oder } (Q_1)_0 = Q_1$$

die vier Gleichungen (7) des II. Kapitels. Denn es bilden sich durch doppelte Zersetzung sofort die vier Körper A_1/B_1, A_2/B_2, A_1/B_2, A_2/B_1. Ist demnach s_1 die Sättigungskonzentration des ersten Körpers (nach dem Zusetzen des zweiten Körpers) und σ_2 die Konzentration dieses zweiten Körpers (scheinbare Konzentrationen, also abgesehen von der stattfindenden doppelten Zersetzung, während s_1' in obiger Gleichung die wirkliche Konzentration des ersten Körpers ist, nach der doppelten Zersetzung), so ist:

$$\left.\begin{aligned}(s_1-(Q_1)_0-Q_3)(s_1-(Q_1)_0-Q_4) &= K_1(Q_1)_0\\ (\sigma_2-Q_2-Q_3)(\sigma_2-Q_2-Q_4) &= K_2\,Q_2\\ (s_1-(Q_1)_0-Q_3)(\sigma_2-Q_2-Q_3) &= K_3\,Q_3\\ (s_1-(Q_1)_0-Q_4)(\sigma_2-Q_2-Q_4) &= K_4\,Q_4\end{aligned}\right\}, \tag{15}$$

wo $(Q_1)_0$ gegeben ist durch die Gleichung

$$\underline{\{(s_1)_0-(Q_1)_0\}^2 = K_1(Q_1)_0.} \tag{16}$$

Also 5 Gleichungen mit den 5 unbekannten Grössen $(Q_1)_0, Q_2, Q_3, Q_4$ und s_1.

Dass nun $s_1-(s_1)_0$ immer positiv ist, erhellt sogleich aus der ersten und fünften Gleichung. Denn $\{(s_1)_0-(Q_1)_0\}^2 = (s_1-(Q_1)_0-Q_3)(s_1-(Q_1)_0-Q_4)$, also $s_1 > (s_1)_0$.

Schreibt man für $(s_1)_0-(Q_1)_0$ seinen Wert, nämlich $(\alpha_1)_0(s_1)_0$, so hat man (mit Unterdrückung des Index 1):

$$(\alpha_0 s_0)^2 = (\alpha_0 s_0 + (s-s_0) - Q_3)(\alpha_0 s_0 + (s-s_0) - Q_4),$$

oder mit $\dfrac{s-s_0}{s_0} = \Delta$:

$$\alpha_0^2 = \left(\alpha_0 + \Delta - \frac{Q_3}{s_0}\right)\left(\alpha_0 + \Delta - \frac{Q_4}{s_0}\right),$$

woraus hervorgeht, dass Δ um so grösser sein wird, je grösser $\frac{Q_3}{s_0}$ und $\frac{Q_4}{s_0}$ sind, d. h. je kleiner K_3 und K_4 und je grösser σ_2 und $(\alpha_2)_0$ gegen s_0. Denn alsdann sind, wegen der grossen aktiven Menge der zugesetzten Substanz und des geringen Dissociationsgrades der zwei gebildeten Körper, die nicht-dissociierten Anteile dieser zwei Körper (Q_3 und Q_4) gross gegen s_0. Es kommt somit hauptsächlich darauf an, dass die bei der gegenseitigen Umsetzung gebildeten Produkte schwach dissociiert sind.

Fügt man z. B. HNO_3 zu einer gesättigten Lösung von $AgC_2H_3O_2$, so bildet sich neben Silbernitrat die schwach dissociierte Essigsäure, so dass eine ziemlich starke Löslichkeitserhöhung des Silberacetats entstehen wird. Auch der äusserst schwer lösliche Calciumoxalat erfährt eine Vergrösserung seiner Löslichkeit bei Gegenwart von Säuren, welche Vergrösserung um so grösser sich ergeben wird, je stärker die zugesetzte Säure dissociiert ist (auch wirklich von Ostwald gefunden).

V.

Dampfdruck bei Gegenwart flüchtiger gelöster Körper.

Wenn virtuell dr g-Mol. Dampf des gelösten Körpers sich in die Lösung kondensiert, so ist bei Gleichgewicht zwischen dem gelösten Körper und seinem Dampf:

$$-(\psi_2)_{\text{im Dampf}} + \psi_{2\,\text{in der Lösung}} = 0,$$

also (siehe Gleichung (6) auf Seite 470 seiner ersten Abhandlung)[1]):

$$\frac{dp'}{ds''} = \frac{\tau}{-\Delta V_{s''}}\left(R\frac{d\log c_2}{ds''} - \frac{d\psi_2'}{ds''}\right).$$

Anstatt Lösung + feste Phase haben wir nämlich jetzt Lösung + gasförmige Phase, sonst ist alles das nämliche. — $\Delta V_{s''}$ ist die Volumänderung bei der Verdampfung, weil $\Delta V_{s''}$ die Volumänderung bei der Kondensation ist. Der doppelte Index bei s (die Gleichgewichtskonzentration) bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampf. Für $\frac{d\psi_2}{ds''}$ ist geschrieben $\frac{d\psi_2'}{ds''} - R\frac{d\log c_2}{ds''}$, wo die Grössen ψ_2' und c_2 sich auf die Lösung beziehen; c_2 ist deshalb die Konzentration des nicht-dissociierten Teils des gelösten Körpers.

[1]) Diese Zeitschr. **15**.

Nun ist $\frac{R\tau}{-\Delta V_{s''}}$ sehr angenähert $=\frac{R\tau}{v_2}=p'$, wenn nämlich die Dampfdichte nicht zu gross ist (anders wäre $p'+\frac{a}{v_2^2}$ zu schreiben). Wir haben demnach:

$$\frac{dp'}{ds''}=p'\left(\frac{d\log c_2}{ds''}-\frac{1}{R}\frac{d\psi_2'}{ds''}\right),$$

oder nach Integration zwischen den Konzentrationen c_2 und 1 (reine feste Substanz):

$$\log\frac{p'}{p_0'}=\log\frac{c_2}{1}-\frac{1}{R}(\psi_2'-\psi_b),$$

wenn für $(\psi_2')_b=(\psi_2)_b+R\log 1=(\psi_2)_b$ einfach ψ_b geschrieben wird. Es ist also:

$$\underline{p'=p_0'c_2e^{-\frac{1}{R}(\psi_2'-\psi_b)}}.$$

Für $c_2=(c_2)_s$, wo der Index s bei c_2 die Sättigungskonzentration angiebt, wird dieses:

$$p_s'=p_0'(c_2)_s e^{-\frac{1}{R}((\psi_2')_s-\psi_b)}.$$

Aber beim Sättigungsgleichgewicht ist $(\psi_2')_s-\psi_b=R\log(c_2)_s$ (siehe Seite 465 meiner schon citierten Abhandlung), so dass $p_s'=p_0'(c_2)_s\times\frac{1}{(c_2)_s}$, also $p_s'=p_0'$ wird — ein wohlbekannter Satz, dass nämlich der Dampfdruck der gelösten Substanz bei Sättigung derjenigen der reinen festen Substanz gleich ist.

Da im allgemeinen ψ_2' keine konstante Grösse ist, sondern (ausser mit p und τ) mit der Konzentration σ veränderlich ist, so ist auch im allgemeinen keineswegs p' mit c_2 proportional: mit andern Worten: das Henrysche Gesetz ist nur so lange gültig, als bei Veränderung von σ die Grösse ψ_2' konstant gedacht werden kann, d. h. nur bei verdünnten Lösungen. Beachten wir nur solche, so ist, wenn

$$\underline{p_0'e^{-\frac{1}{R}(\psi_2'-\psi_b)}=\Theta} \tag{17}$$

gesetzt wird,

$$\underline{p'=\Theta c_2,} \tag{18}$$

d. i. das Henrysche Gesetz.

Wie aus unserer Herleitung sofort hervorgeht, ist die Konstante Θ keineswegs, wie Nernst meint, dem Dampfdruck der reinen festen Substanz gleich, sondern nach (17) $=p_0'$, multipliziert mit der Grösse $e^{-\frac{1}{R}(\psi_2'-\psi_b)}$, welche Grösse, da ψ_2' und ψ_b sehr verschieden sein können, nicht entfernt $=1$ gesetzt werden darf!

Bestimmen wir jetzt den **totalen** Dampfdruck der Lösung.

Für **verdünnte** Lösungen fanden wir früher (Seite 485 l. c.) für den Dampfdruck des **Lösungsmittels**:

$$p = p_0 c_1,$$

so dass, mit dem Partialdruck der gelösten Substanz, sich ergiebt:

$$P = p_0 c_1 + \Theta c_2,$$

oder wenn für c_1 und c_2 eingesetzt werden resp. $1 - (1 + \alpha) s''$ und $(1 - \alpha) s''$ (eigentlich $1 - \frac{(1+\alpha)s''}{1 + (1+\alpha)s''}$, und $\frac{(1-\alpha)s''}{\text{idem}}$, aber wegen der Kleinheit von s'' sind die Nenner $= 1$ zu setzen):

$$P = p_0 - s'' \{p_0(1 + \alpha) - \Theta(1 - \alpha)\},$$

oder

$$\frac{p_0 - P}{p_0} = s'' \left\{(1 + \alpha) - \frac{\Theta}{p_0}(1 - \alpha)\right\}, \tag{19}$$

jetzt **nicht immer** eine **Dampfdruckerniedrigung**. Bei $\Theta = 0$ (gelöste Substanz nicht flüchtig) geht die Gleichung in die gewöhnliche **van't Hoff**sche Formel über. Ist α nahezu $= 1$, so hat die Flüchtigkeit der gelösten Substanz keinen Einfluss. Sein Partialdruck, welcher ja dem nicht-dissociierten Teil $c_2 = (1 - \alpha) s''$ proportional ist, ist dann $= 0$.

Wird $\frac{\Theta}{p_0} > \frac{1+\alpha}{1-\alpha}$, d. h. ist $p_0' > p_0 \frac{1+\alpha}{1-\alpha} e^{\frac{1}{R}(\psi_2' - \psi_b)}$ (und nicht einfach $p_0' > p_0$, wie **Nernst** angiebt — auch nicht wenn $\alpha = 0$), so wird auch $p_0 - P$ **negativ**, und es findet eine Dampfdruck**erhöhung** statt.

Zur Berechnung der Konzentrationen der beiden Körper (Lösungsmittel und gelöstes) im Dampf hat man einfach nach dem **Dalton**schen Gesetz:

$$c_1' : c_2' = p : p',$$

oder da $c_1' + c_2' = 1$,

$$c_2' = \frac{p'}{p + p'} = \frac{\Theta c_2}{p_0 c_1 + \Theta c_2} = \frac{\Theta}{p_0 \frac{c_1}{c_2} + \Theta},$$

also da $c_1 = \frac{1}{1 + (1+\alpha)s''}$ und $c_2 = \frac{(1-\alpha)s''}{\text{idem}}$:

$$c_2' = \frac{\Theta}{\frac{p_0}{(1-\alpha)s''} + \Theta}. \tag{20}$$

Verwickelter wird die Sachlage, wenn die gelöste Substanz im Lösungsmittel und im Dampf teilweise doppelmolekular ist, während die normalen Moleküle im flüssigen Lösungsmittel wiederum teilweise elektrolytisch dissociiert sind. Wir haben dann in der verdünnten Lösung, wenn s'' die ursprüngliche Konzentration der Substanz ist (die Moleküle als normale berechnet), α der Dissociationsgrad der elektrolytischen Dissociation, und β diejenige der Dissociation der Doppelmoleküle:

$$\overbrace{\underset{\text{Doppelm.}}{\tfrac{1}{2}s''(1-\beta)}\quad \overbrace{\underset{\text{normale}}{s''\beta(1-\alpha)}\quad \underset{\text{Ionen}}{s''\beta\alpha + \text{idem}}}^{2\times\frac{1}{2}s''\beta\ (\text{normale})}}^{\frac{1}{2}s''\ (\text{Doppelmol.})}$$

$$\frac{(c_2)_n^2}{(c_2)_d} = \frac{[s''\beta(1-\alpha)]^2}{\frac{1}{2}s''(1-\beta)} = K_\beta$$

$$\frac{c_3 c_4}{(c_2)_n} = \frac{(s''\beta\alpha)^2}{s''\beta(1-\alpha)} = K_\alpha,$$

oder

$$\underline{\frac{\beta^2(1-\alpha)^2}{1-\beta}\, s'' = \tfrac{1}{2}K_\beta;} \qquad \underline{\frac{\beta\alpha^2}{1-\alpha}\, s'' = K_\alpha.} \tag{21}$$

Für das Gleichgewicht im Dampf gilt, wenn p' der Partialdruck der sich darin befindenden normalen Moleküle, p'' derjenige der Doppelmoleküle ist:

$$\underline{\frac{p'^2}{p''} = K'.} \tag{22}$$

Für den Partialdruck des Lösungsmittels gilt:

$$p = p_0 c_1 = p_0\left(1 - \tfrac{1}{2}s''(1-\beta) - s''\beta(1+\alpha)\right),$$

oder

$$\underline{p = p_0\left\{1 - s''\left(\tfrac{1}{2}(1+\beta) + \beta\alpha\right)\right\}.} \tag{23}$$

Sind nur normale Moleküle vorhanden, so ist $\beta = 1$ und $p = p_0\left(1 - s''(1+\alpha)\right)$, wie vorher.

Schliesslich haben wir für den Partialdruck der gelösten normalen Moleküle $p' = \Theta(c_2)_n$, also:

$$\underline{p' = \Theta s''\beta(1-\alpha),} \tag{24}$$

was für $\beta = 1$ wiederum $p = \Theta s''(1-\alpha)$ wird.

Aus den 5 Gleichungen (21) bis (24) sind die 5 unbekannten Grössen α, β, p, p' und p'' zu bestimmen, und wir haben für den Totaldruck:

$$\underline{P = p + p' + p''.} \tag{25}$$

Bemerkung. Für den Partialdruck der gelösten Doppel-Moleküle hätten wir auch schreiben können $p'' = \Theta'(c_2)_d$, oder

$$\underline{p'' = \Theta'.\tfrac{1}{2}s''(1-\beta),}$$

doch würde diese Gleichung von den vorhergehenden abhängig gewesen sein. Denn setzt man in $p'' = \Theta'(c_2)_d$,

$$\Theta' = \Theta^2 \frac{K_\beta}{K'},$$

so bekommt man

$$p'' = \left(\frac{p'}{(c_2)_n}\right)^2 \left\{\frac{(c_2)_n^2}{(c_2)_d} : \frac{p'^2}{p''}\right\} (c_2)_d,$$

d. h. $p'' = p''$. Auch geht obige Beziehung sofort aus der Bedeutung der Grössen Θ, Θ', K_β und K' hervor. Ist doch $\Theta = p_0' e^{-\frac{1}{R}((\psi_2')_n - \psi_b)}$, $\Theta' = \frac{1}{2} p_0' e^{-\frac{1}{R}((\psi_2')_d - 2\psi_b)}$, folglich

$$\frac{\Theta^2}{\Theta'} = 2 p_0' e^{-\frac{1}{R}(2(\psi_2')_n - (\psi_2')_d)}.$$

Bei Θ' ist der Dampfdruck der reinen festen Substanz $= \frac{1}{2} p_0'$ gesetzt, weil dabei angenommen wird, dass der Dampf doppelmolekular ist. Darum verwandeln sich auch bei der Auflösung zwei Moleküle der festen Substanz in ein Doppelmolekül in Lösung, so dass $-2\psi_b + (\psi_2')_d$ geschrieben wurde. Nun ist offenbar $e^{-\frac{1}{R}(2(\psi_2')_n - (\psi_2')_d)} = \frac{1}{K_\beta}$. Denn $-(\psi_2')_d + 2(\psi_2')_n$ wurde früher beim Dissociationsgleichgewicht $=$ $= R \log K_\beta$ gesetzt. Und weiter ist die Grösse K' im Dampfraum, welche beim Gleichgewicht $= \frac{p'^2}{p''}$ ist, auch $= \frac{p_0'^2}{\frac{1}{2} p_0'} = 2 p_0'$. Wir haben folglich:

$$\frac{\Theta^2}{\Theta'} = K' \times \frac{1}{K_\beta}, \quad \text{oder} \quad \Theta' = \Theta^2 \frac{K_\beta}{K'},$$

wie oben gefunden wurde.

VI.

Siedepunktsänderung bei Lösungen flüchtiger Stoffe.

Zur Lösung dieses Problems denken wir uns zuerst, dass bei der Temperatur τ der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels $= (p_0)_\tau$ ist, und dass durch die zugefügte Menge flüchtigen Salzes dieser Druck $=$ $P = p + p'$ geworden ist, wo p der erniedrigte Dampfdruck des Lösungsmittels und p' der Partialdruck der gelösten Substanz ist.

Berechnen wir in zweiter Linie, bei welcher Temperatur τ_0 das reine Lösungsmittel diesen Druck ausüben würde.

Nach dem Clapeyron'schen Gesetz ist

$$\frac{d\tau}{dp} = \frac{\tau v_2}{T_{s''}}.$$

wo $T_{s''}$ die Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung von der Konzentration s'' vorstellt. Also, wenn für $T_{s''}$ gesetzt wird T_0 (die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels), und für v_2, $\frac{R\tau}{p}$:

$$\frac{d\tau}{dp} = \frac{R\tau^2}{pT_0}, \text{ oder } \frac{dp}{p} = \frac{d\tau}{\tau^2}\frac{T_0}{R},$$

folglich nach Integration zwischen den Grenzen $(p_0)_\tau$ und P (τ und τ_0):

$$\log\frac{P}{(p_0)_\tau} = -\frac{T_0}{R}\left\{\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau}\right\} = -\frac{T_0}{R\tau\tau_0}\Delta\tau,$$

wenn $\tau - \tau_0 = \Delta\tau$ gesetzt wird, da meistenteils $P < (p_0)_\tau$, also auch $\tau_0 < \tau$.

Wir haben nunmehr Folgendes:

Beim reinen Lösungsmittel, bei τ_0, den Druck P.

Bei der Lösung des flüchtigen Körpers, bei $\tau = \tau_0 + \Delta\tau$, den Druck P.

Es muss somit eine Temperaturänderung (meist Erhöhung) $\Delta\tau$ stattfinden, damit der Druck P ungeändert bleibt, wenn der Lösung die flüchtige Substanz zugesetzt wird. Ist P der Atmosphärendruck, so kann von einer Änderung (Erhöhung) des Siedepunktes die Rede sein.

Nun ist $P = p + p' = (p_0)_\tau c_1 + p'$, also $(p_0)_\tau = \frac{P - p'}{c_1}$, folglich

$$\log\frac{Pc_1}{P - p'} = -\frac{T_0}{R\tau\tau_0}\Delta\tau, \text{ oder } \log\frac{P - p'}{Pc_1} = \frac{T_0}{R\tau\tau_0}\Delta\tau,$$

oder da $c_1 = \frac{1}{1 + (1 + \alpha)s''}$,

$$\Delta\tau = \frac{R\tau\tau_0}{T_0}\log\left\{\left(1 + (1 + \alpha)s''\right)\left(1 - \frac{p'}{P}\right)\right\}. \tag{26}$$

Bei sehr verdünnten Lösungen kann geschrieben werden:

$$\log\left\{\left(1 + (1 + \alpha)s''\right)\left(1 - \frac{p'}{P}\right)\right\} = (1 + \alpha)s'' - \frac{p'}{P},$$

und bekommt man, wenn noch $\tau\tau_0 = \tau_0^2$ wird gesetzt:

$$\Delta\tau = \frac{R\tau_0^2}{T_0}\left\{(1 + \alpha)s'' - \frac{p'}{P}\right\},\text{[1]}$$

[1] Lösen wir diese Gleichung nach p', so wird

$$p' = P\left\{(1 + \alpha)s'' - \frac{T_0}{R\tau_0^2}\Delta\tau\right\},$$

während Nernst fand (Diese Zeitschr. 8, 128) mit $\alpha = 0$:

wo $p' = \Theta c_2 = \Theta(1 - \alpha)s''$ ist, so dass schliesslich:

$$\Delta\tau = \frac{R\tau_0^{\,2}}{T_0}s''\left\{(1+\alpha) - \frac{\Theta}{P}(1-\alpha)\right\}. \qquad (26a)$$

Ist $p' = 0$, so finden wir unsere frühere Formel $\Delta\tau = \frac{R\tau\tau_0}{T_0}\log\left(1 + (1+\alpha)s''\right)$ oder $\Delta\tau = \frac{R\tau_0^{\,2}}{T_0}(1+\alpha)s''$ zurück[1]).

Auch wenn $\alpha = 1$, verschwindet das Glied mit Θ.

$\Delta\tau$ ist wiederum positiv, solange $\frac{\Theta}{P} > \frac{1+\alpha}{1-\alpha}$ ist (siehe Seite 259).

Zu bemerken ist, dass in (26) der Partialdruck p' und in (26a) die Konstante Θ sich auf die erhöhte Temperatur $\tau = \tau_0 + \Delta\tau$ beziehen. P ist jetzt der normale Dampfdruck p_0 des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur τ_0.

Sind Doppelmoleküle in der Lösung und im Dampf vorhanden, so wird alles wiederum viel verwickelter, und hat man ganz die nämlichen Rechnungen anzustellen, welche in Kapitel V. eingehend erörtert wurden.

Speziell wird dann $1 + (1+\alpha)s''$ durch $1 + s''\left(\frac{1}{2}(1+\beta) + \beta\alpha\right)$ zu ersetzen sein, und $\frac{p'}{P}$ durch $\frac{p' + p''}{P}$, wobei die Grössen α, β, p' und p'' aus den Gleichungen (21), (22) und (24). zu berechnen sind (alles bei der Temperatur $\tau = \tau_0 + \Delta\tau$).

$$p' = P\left\{s'' - \frac{T_0}{R\tau_0^{\,2}}\Delta\tau(1-s'')\right\}.$$

(Unser s'' ist sein $\frac{n}{N+n}$, unser $1 - s''$ sein $\frac{N}{N+n}$; unser p', P, T_0, $\Delta\tau$ resp. sein p, B, w, t.)

Der fremde Faktor $(1 - s'')$ bei Nernst rührt daher, dass er nicht mit dem Differentialquotienten $\frac{d\tau}{dp}$ operiert, und dann integriert, sondern direkt den endlichen Ausdruck $\Delta\tau$ ansetzt, was nicht genau ist. Statt wie oben zu integrieren $\frac{d\tau}{dp} = \frac{R\tau^2}{pT_0}$ setzt Nernst einfach $(p_0)_t = P + a\Delta\tau$, wo a dann $= \frac{PT_0}{R\tau_0^{\,2}}$ ist. Hat er also stillschweigend während der Integration den variabelen Dampfdruck und das variabele Temperaturquadrat τ^2 als konstant angesehen!

[1]) Bei Nernst würde alsdann ($\alpha = 0$) statt $\Delta\tau = \frac{R\tau_0^{\,2}}{T_0}s''$ gefunden werden $\Delta\tau = \frac{R\tau_0^{\,2}}{T_0}\frac{s''}{1-s''}$, also statt $\frac{n}{N+n}$, $\frac{n}{N}$, was ungenau ist (siehe auch Arrhenius a. a. O.).

VII.

Teilungsverhältnisse bei Lösung in zwei verschiedene Lösungsmittel.

Wird eine lösliche Substanz mit zwei nicht gegenseitig mischbaren Lösungsmitteln in Berührung gestellt, so wird nicht die totale Menge derselben in das Lösungsmittel sich lösen, in welchem der Körper am meisten löslich ist, sondern es wird eine Teilung zwischen den beiden Lösungsmitteln stattfinden. Zur Berechnung des Verhältnisses der Teile, in welchen sich der Körper über die Lösungsmittel verteilt — Teilungsverhältnis genannt — können wir folgende Überlegung anstellen.

Seien Θ_1 und Θ_2 die beiden Löslichkeitskonstanten des Dampfes der gelösten Substanz (welcher Dampf nur fiktiv gegenwärtig gedacht wird) und p' der Partialdruck dieses Dampfes, so ist nach dem Henryschen Gesetz in seiner allgemeineren Gestalt fast absolut genau:

$$f(p') = \Theta_1 (c_2)_1 \quad \text{und auch} \quad f(p') = \Theta_2 (c_2)_2.$$

Denn es ist (siehe V.) $\frac{P_2 \tau}{-\Delta V_{s''}}$ immer einer gewissen Funktion von p' gleich, abhängig von τ, aber fast unabhängig von der Konzentration s'', weil $-\Delta V_{s''}$ unmerklich wenig von v_2, dem spezifischen Dampfvolum verschieden ist. $(c_2)_1$ und $(c_2)_2$ bedeuten die Konzentrationen der nicht-dissociierten Teile des gelösten Körpers, so dass

$$\frac{(1-\alpha_1)\,\sigma_1}{(1-\alpha_2)\,\sigma_2} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1},$$

oder da $\Theta_1 = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_2')_1 - \psi_b\}}$, $\Theta_2 = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_2')_2 - \psi_b\}}$,

$$\frac{(1-\alpha_1)\,\sigma_1}{(1-\alpha_2)\,\sigma_2} = \tau, \tag{27}$$

wenn

$$\frac{\Theta_2}{\Theta_1} = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_2')_1 - (\psi_2')_2\}} = \tau \tag{28}$$

gesetzt wird. Die Grösse τ ist somit das obengenannte Teilungsverhältnis.

Da $(\psi_2')_1$ und $(\psi_2')_2$ im allgemeinen nur bei verdünnten Lösungen von der Konzentration der gelösten Körper abhängig sind, so ist auch τ im allgemeinen nur konstant bei nicht zu konzentrierten Lösungen.

Bei gesättigten Lösungen ist (siehe 1. Abh., Seite 468):

$$(c_2)_{s_1} = (1-\alpha_{s_1})\, s_1 = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_2')_{s_1} - \psi_b\}}$$

$$(c_2)_{s_2} = (1-\alpha_{s_2})\, s_2 = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_2')_{s_2} - \psi_b\}},$$

folglich
$$\frac{(1-\alpha_{s_1})\,s_1}{(1-\alpha_{s_2})\,s_2} = e^{\frac{1}{R}\left\{(\psi_2')_{s_1} - (\psi_2')_{s_2}\right\}}.$$

Vergleichen wir diese Beziehung mit (27) und (28), so ergiebt sich, dass, wenn beide Lösungen gesättigt sind, die Teilungsbedingung immer erfüllt ist.

Beide Lösungen sind also immer zugleich gesättigt.

Betrachten wir jetzt einige spezielle Fälle.

Der am meisten vorkommende Fall ist der, dass nur im ersten Lösungsmittel (Wasser) elektrolytische Dissociation stattfindet, nicht oder nur in sehr geringem Grad im zweiten (Äther, Benzol etc.). Da jetzt $\alpha_2 = 0$ ist, so haben wir einfach:

$$\frac{(1-\alpha_1)\,\sigma_1}{\sigma_2} = \tau.$$

Ist auch $\alpha_1 = 0$, so ist $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \tau$ (der eigentliche Teilungssatz), doch ist α_1 nicht weit von 1 entfernt, so kann geschrieben werden $1 - \alpha_1 = \frac{\alpha_1{}^2\,\sigma_1}{K_1}$, also

$$\frac{\sigma_1{}^2}{\sigma_2} = \tau\,\frac{K_1}{\alpha_1{}^2},$$

d. h. nicht $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$, sondern jetzt $\frac{\sigma_1{}^2}{\sigma_2}$ annähernd konstant. Schreibt man

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{1}{\sigma_1}\,\tau\,\frac{K}{\alpha_1{}^2},$$

so ersieht man, dass je kleiner σ_1 wird, je grösser $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$; d. h. je kleiner die Menge der gelösten Substanz, je mehr verhältnismässig im Wasser, je weniger im zweiten Lösungsmittel gelöst wird, wenn auch der Körper in Wasser weit weniger löslich sei wie in Äther oder Benzol. Die letzten Mengen der gelösten Substanz sind also äusserst schwer durch andere Lösungsmittel aus dem Wasser zu entfernen. Geht doch bei grösseren Verdünnungen schliesslich fast alles in das Wasser über (nämlich als Ionen, welche in anderen Lösungsmitteln unlöslich sind).

Es sind obige Betrachtungen zuerst von Nernst angestellt worden, welcher auch experimentell den Teilungssatz bei verschiedenen Körpern und Lösungsmitteln bestätigt hat[1]).

Mehr kompliziert wird der Fall, wenn in beiden Lösungsmitteln auch Doppelmoleküle vorkommen. Es gelten alsdann (siehe Seite 260) die folgenden Beziehungen:

[1]) Diese Zeitschrift 8, 110.

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\beta_1{}^2(1-\alpha_1)^2}{1-\beta_1}\,\sigma_1 = \tfrac{1}{2}K_{\beta_1} \\[2ex] \dfrac{\beta_2{}^2(1-\alpha_2)^2}{1-\beta_2}\,\sigma_2 = \tfrac{1}{2}K_{\beta_2} \end{array}\right\};\quad \left.\begin{array}{l} \dfrac{\beta_1\,\alpha_1{}^2}{1-\alpha_1} = K_{\alpha_1} \\[2ex] \dfrac{\beta_2\,\alpha_2{}^2}{1-\alpha_2} = K_{\alpha_2} \end{array}\right\}, \qquad (29)$$

wo die zwei links stehenden Gleichungen sich auf die Spaltung der Doppelmoleküle, die zwei rechtsstehenden sich auf die elektrolytische Dissociation der normalen Moleküle beziehen. Weiter gilt für die normalen Moleküle der Teilungssatz:

$$\frac{\sigma_1\,\beta_1\,(1-\alpha_1)}{\sigma_2\,\beta_2\,(1-\alpha_2)} = \tau, \qquad (30)$$

so dass wir 5 Gleichungen haben zur Bestimmung der 5 unbekannten Grössen α_1, α_2, β_1, β_2, σ_2 (alle z. B. in σ_1 ausgedrückt).

Bemerkung. Auch für die Doppelmoleküle wird der Teilungssatz gültig sein, nämlich

$$\frac{\tfrac{1}{2}\,\sigma_1\,(1-\beta_1)}{\tfrac{1}{2}\,\sigma_2\,(1-\beta_2)} = \tau'.$$

Doch ist wiederum leicht einzusehen, dass diese Beziehung von den 5 vorhergehenden abhängig ist. Ist doch

$$\tau^2 = \tau'\,\frac{K_{\beta_1}}{K_{\beta_2}},$$

was sich auch thermodynamisch begründen lässt. Denn es ist:

$$\tau = e^{\frac{1}{R}\left\{(\psi_2')_{n_1} - (\psi_2')_{n_2}\right\}};\quad \tau' = e^{\frac{1}{R}\left\{(\psi_2')_{d_1} - (\psi_2')_{d_2}\right\}};$$

$$K_{\beta_1} = e^{\frac{1}{R}\left\{-(\psi_2')_{d_1} + 2(\psi_2')_{n_1}\right\}};\quad K_{\beta_2} = e^{\frac{1}{R}\left\{-(\psi_2')_{d_2} + 2(\psi_2')_{n_2}\right\}},$$

so dass wirklich

$$2(\psi_2')_{n_1} - 2(\psi_2')_{n_2} = (\psi_2')_{d_1} - (\psi_2')_{d_2} - (\psi_2')_{d_1} + 2(\psi_2')_{n_1} + \\ + (\psi_2')_{d_2} - 2(\psi_2')_{n_2}.$$

Desgleichen kann für die beiden Ionen der Teilungssatz aufgeschrieben werden:

$$\frac{\sigma_1\,\beta_1\,\alpha_1}{\sigma_2\,\beta_2\,\alpha_2} = \tau''.$$

Auch diese Gleichung ist von obigen 5 Gleichungen abhängig. Denn analog wie bei den Doppel- und normalen Molekülen ist hier:

$$\tau''^2 = \tau\,\frac{K_{\alpha_1}}{K_{\alpha_2}},$$

was sich wiederum thermodynamisch begründen lässt. Ist doch

$$\tau'' = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_3')_1 - (\psi_3')_2\}} = e^{\frac{1}{R}\{(\psi_4')_1 - (\psi_4')_2\}},$$

$$K_{a_1} = e^{\frac{1}{R}\{-(\psi_2')_{n_1} + (\psi_3')_1 + (\psi_4')_1\}}; \quad K_{a_2} = e^{\frac{1}{R}\{-(\psi_2')_{n_2} + (\psi_3')_2 + (\psi_4')_2\}},$$

so dass z. B. für die positiven Ionen:

$$2(\psi_3')_1 - 2(\psi_3')_2 = (\psi_2')_{n_1} - (\psi_2')_{n_2} - (\psi_2')_{n_1} + (\psi_3')_1 + (\psi_4')_1 + \\ + (\psi_2')_{n_2} - (\psi_3')_2 - (\psi_4')_2,$$

was richtig ist, weil $(\psi_3')_1 - (\psi_3')_2 = (\psi_4')_1 - (\psi_4')_2$.

Dass $(\psi_3')_1 - (\psi_4')_1 = (\psi_3')_2 - (\psi_4')_2$, ist eine allgemeine Eigenschaft nicht nur der Ionen in dem von uns betrachteten Falle, sondern gültig für jedes Paar ungleichartiger Spaltungsprodukte, welche in gleicher Molekülzahl aus einem zusammengesetzten Körper durch binäre Spaltung hervorgehen. Es besagt nichts anderes, als dass die Differenz der Potentiale der beiden Produkte im ersten Lösungsmittel der Differenz dieser Potentiale im zweiten Lösungsmittel gleich ist, dass somit diese Differenz gänzlich vom Lösungsmittel unabhängig sein wird.

Da jedesmal irgend welche zwei Substanzen fiktiv als Spaltungsprodukte einer anderen aus ihnen binär zusammengesetzten Substanz angesehen werden können, so wird bei jedem willkürlichen Paar in Lösung existierender Körper die Differenz der Potentiale vom Lösungsmittel unabhängig sein, und das nicht nur bei verdünnten Lösungen, wo der Satz selbstverständlich ist, sondern auch bei konzentrierteren. Denn der Teilungssatz gilt, wie oben gesagt wurde, fast absolut genau bei Lösungen willkürlicher Konzentration.

VIII.

Elektrolytische Dissociation in nicht einheitlichen Lösungsmitteln (Alkohol und Wasser).

Bis jetzt haben wir in unseren Entwickelungen den Molekularzustand des einheitlichen Lösungsmittels (Wasser) gänzlich unbeachtet gelassen — nur im 10. Kapitel der ersten Abhandlung wurde von mir beiläufig darauf hingewiesen. Wie ich nämlich im nächsten Kapitel ausführlicher darzuthun beabsichtige, hat die Association der Moleküle des Lösungsmittels bei verdünnten Lösungen in den allermeisten Fällen keinerlei Einfluss auf die von uns hergeleiteten Formeln.

Nicht so, wenn wir mit nicht einheitlichen Lösungsmitteln zu thun haben, wie z. B. verschiedenartige Mischungen von Wasser und Alkohol. Um in diesem Falle bei verschiedenem Prozentgehalt der

Mischung z. B. vergleichbare Werte für die Dissociationskonstante zu erhalten, wenn eine willkürliche Substanz sich in diesen Mischungen elektrolytisch dissociiert, ist es nicht mehr zulässig, wie es z. B. Wakeman thut, die Konzentrationen der Lösung in g-Mol. pro Liter auszudrücken, sondern ist es hier geboten, die Konzentrationen auszudrücken in g-Mol. pro die Anzahl der z. B. in 1 Liter gegenwärtigen g-Mol. des Lösungsmittels.

Dass flüssiges Wasser nicht aus einfachen Molekülen besteht, ist eine schon längst bekannte Thatsache. Die Versuche von Ramsay[1]) über Oberflächenspannung einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten haben gelehrt, dass Wasser, die Alkohole, die organischen Säuren und einige andere organische Körper im flüssigen Zustande nicht aus einfachen Molekülen bestehen.

So wurde z. B. gefunden für den Associationsfaktor bei:

	— 89·8°	20°	100°	140°	200°
Methylalkohol	2·65	2·32	2·08	1·97	1·81
Äthylalkohol	2·03	1·65	1·39	1·27	1·09
Wasser	—	1·64	1·41	1·29	—

Wasser und Äthylalkohol sind hiernach vollkommen identisch, was die Association ihrer Moleküle betrifft. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind nur Doppelmoleküle vorhanden, bei ungefähr 200° sind diese fast alle in einfache Moleküle übergegangen. Bei der gewöhnlichen Temperatur (20°) haben sich nur $^1/_5$ der ursprünglichen Doppelmoleküle in einfache gespalten; bei 100° nicht mehr als $^2/_5$, u. s. w.

Dass also auch bei Mischungen von Alkohol und Wasser Doppelmoleküle vorkommen, ist selbstverständlich, nur werden dabei die Verhältnisse einigermassen geändert. Denn wenn wenig Alkohol und viel Wasser gemischt sind, wird die Dissociation der Doppelmoleküle des Alkohols, dem Verdünnungsgesetze nach, schon weit vorgeschritten sein[2]); ebenso wenn wenig Wasser und viel Alkohol gemischt sind, was die Doppelmoleküle des Wassers betrifft.

Gehen wir nach diesen Auseinandersetzungen zu der Berechnung über.

Nehmen wir p-prozentigen Alkohol (Volumprozente), und denken wir uns, dass ursprünglich im ganzen V' Liter genommen wurden, so war

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 109.

[2]) Dass konzentrierte Lösungen von Alkohol in Wasser bimolekular sind, dagegen verdünnte Lösungen fast nur normale Alkoholmoleküle enthalten, ist ebenfalls eine längst bekannte Thatsache.

also von der Mischung vorhanden $\frac{100-p}{100}V'$ Liter Wasser und $\frac{p}{100}V'$ Liter Alkohol. Ist die auf Wasser bezogene Dichte des absoluten Alkohols $= d$, so werden die Gewichte dieser Mengen, resp. $\frac{100-p}{100}V'$ und $\frac{pd}{100}V'$ kg sein. Ist weiter das Volum der Mischung nach der Konzentration $= V$ geworden, und ist die Dichte der Mischung $= D$, so hat man offenbar:

$$\frac{V'}{100}\left((100-p)+pd\right) = VD,$$

folglich

$$V' = V\frac{100\,D}{100-p+pd}.$$

Die Gewichte werden dann, wenn dieser Wert von V' eingesetzt wird:

$$\frac{100-p}{100-p+pd}VD \text{ kg Wasser und } \frac{pd}{100-p+pd}VD \text{ kg Alkohol,}$$

enthaltend (da 18 und 46 die Molekulargewichte bei einfachen Molekülen sind):

$$\frac{100-p}{100-p+pd}VD\frac{1000}{36}(1-\beta_1) \text{ g-Doppelmol. } H_2O$$

$$\frac{100-p}{100-p+pd}VD\frac{1000}{36}2\beta_1 \text{ g-Norm.-Mol. } \text{„}$$

$$\frac{pd}{100-p+pd}VD\frac{1000}{92}(1-\beta_2) \text{ g-Doppelmol. } C_2H_5OH$$

$$\frac{pd}{100-p+pd}VD\frac{1000}{92}2\beta_2 \text{ g-Norm.-Mol. } \text{„},$$

wenn β_1 und β_2 die Dissociationsgrade resp. der Doppelmoleküle des Wassers und des Alkohols bedeuten. Im ganzen sind also vorhanden:

$$\frac{100-p}{100-p+pd}VD\frac{250}{9}(1+\beta_1) \text{ g-Mol. } H_2O$$

$$\frac{pd}{100-p+pd}VD\frac{250}{23}(1+\beta_2) \text{ g-Mol. } C_2H_5OH,$$

oder wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$\underline{\frac{100-p}{100-p+pd}VD\frac{250}{9} = n_1}; \qquad \underline{\frac{pd}{100-p+pd}VD\frac{250}{23} = n_2} \qquad (31)$$

(wo dann n_1 und n_2 die Molekülzahlen sind, wenn alle Moleküle Doppelmoleküle wären), so sind vorhanden:

$n_1(1-\beta_1)$ g-Doppelmol. H_2O		$n_2(1-\beta_2)$ g-Doppelmol. C_2H_5OH
$2n_1\beta$ g-Norm.-Mol. „		$2n_2\beta_2$ g-Norm.-Mol. „
total $n_1(1+\beta_1)$ g-Mol. „		total $n_2(1+\beta_2)$ g-Mol. „

Im ganzen haben wir folglich:

$$N = n_1(1+\beta_1) + n_2(1+\beta_2) \tag{32}$$

g Mol. Lösungsmittel.

Nun gelten für die binäre Spaltung der Wasser- und Alkoholmoleküle die bekannten Beziehungen:

$$\frac{\left(\frac{2n_1\beta_1}{N}\right)^2}{\frac{n_1(1-\beta_1)}{N}} = (K_1)_p; \qquad \frac{\left(\frac{2n_2\beta_2}{N}\right)^2}{\frac{n_2(1-\beta_2)}{N}} = (K_2)_p,$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \frac{\beta_1^{\,2}}{1-\beta_1}\,\frac{n_1}{n_1(1+\beta_1)+n_2(1+\beta_2)} &= \tfrac{1}{4}(K_1)_p \\ \frac{\beta_2^{\,2}}{1-\beta_2}\,\frac{n_2}{n_1(1+\beta_1)+n_2(1+\beta_2)} &= \tfrac{1}{4}(K_2)_p \end{aligned}\right\}, \tag{33}$$

wo der Index p bei K_1 und K_2 sich auf den Prozentgehalt der Mischung bezieht. Denn in diesen Gleichungen ist

$$\log (K_1)_p = \frac{1}{R}\left(-(\psi_1')_{d_1} + 2(\psi_1')_{n_1}\right)$$

$$\log (K_2)_p = \frac{1}{R}\left(-(\psi_1')_{d_2} + 2(\psi_1')_{n_2}\right),$$

und es werden jetzt die Grössen $(K_1)_p$ und $(K_2)_p$ im allgemeinen keine Konstanten sein. Nur bei verdünnten Lösungen sind die Grössen K von der Konzentration unabhängig, so dass bei Konzentrationsänderungen wie von 0- bis 100-prozentigem Alkohol die K-Werte sich fortwährend ändern werden. Es ist ja nicht das nämliche, ob z. B. ein Wasser-Doppelmolekül sich spaltet in fast rein alkoholischer Umgebung, oder ob es sich in überwiegend wässeriger Umgebung dissociiert.

Wollen wir aus den Gleichungen (33) die Dissociationsgrade des reinen Wassers und des absoluten Alkohols berechnen, so ist im ersten Falle $n_2 = 0$, $p = 0$ zu setzen, im zweiten Fall dagegen $n_1 = 0$, $p = 100$, und es wird:

$$\frac{(\beta_1)_0^2}{1-(\beta_1)_0^2} = \tfrac{1}{4}(K_1)_0; \qquad \frac{(\beta_2)_{100}^2}{1-(\beta_2)_{100}^2} = \tfrac{1}{4}(K_2)_{100}. \tag{34}$$

Wir sprachen oben über Associationsfaktor: darunter versteht man das Verhältnis der Anzahl der gegenwärtigen Moleküle zu der Anzahl, wenn alle normal wären. Es ist folglich immer

$$a = \frac{2}{1+\beta}.$$

So berechneten wir auch aus dem Associationsfaktor bei Wasser und Alkohol 1·65 (bei 20°) den Dissociationsgrad $\beta = {}^1/_5$. Denn $1 + \beta = \frac{2}{a} = \frac{2}{1\cdot65} = 1\cdot21$, so dass $\beta = 0\cdot21 = {}^1/_5$ wird. Bei Wasser ist also $(\beta_1)_0 = {}^1/_5$; bei Alkohol $(\beta_2)_{100} = {}^1/_5$. Hiernach scheint es, dass $(K_1)_0$ und $(K_2)_{100}$ ungefähr gleiche Werte besitzen, nämlich $= \frac{1}{24} = 0\cdot0417$. Doch sind die K-Werte bei Mischungen von Alkohol und Wasser durchaus unbekannt, so dass auch die Werte von β nicht bestimmt werden können, und wir vorläufig auf eine Bestimmung der Gesamtmolekülzahl $N = n_1(1 + \beta_1) + n_2(1 + \beta_2)$ verzichten müssen. Doch will ich kurz die theoretische Grundlage einer Methode angeben, nach welcher die gesuchten Grössen bestimmt werden könnten. In einer dritten Abhandlung (die experimentelle Verifizierung enthaltend der in den jetzt erschienenen zwei Abhandlungen theoretischen Inhalts behandelten Probleme) gedenke ich darauf zurückzukommen.

Kontraktionsmethode zur Bestimmung der Association in Wasser-Alkoholmischungen.

Berechnen wir nämlich die Kontraktion, welche stattfindet, wenn verschiedene Mengen Alkohol und Wasser gemischt werden. Wir fanden oben:

$$V' = V\,\frac{100\,D}{100 - p + pd},$$

folglich ist die Kontraktion $V' - V = \Delta V$:

$$\Delta V = V\,\frac{p(1-d) - 100(1-D)}{100 - p(1-d)}. \qquad \text{(a)}$$

Ist z. B. $p = 20$, so ist, da nach den Tabellen $d = 0\cdot8065$, $D_{20} = 0\cdot9786$, wenn $V = 1$ Liter:

$$\Delta V = \frac{20 \times 0\cdot1935 - 100 \times 0\cdot0214}{100 - 20 \times 0\cdot1935} = \frac{1\cdot73}{96\cdot13} = 0\cdot018\,l = 18 \text{ ccm},$$

ein gut messbares Volum.

Setzen wir jetzt das Volum eines Doppelmoleküls Wasser $= (w_1)_d$, eines normalen Moleküls $(w_1)_n$; für das Volum einer Doppelmolekei Alkohol $(w_2)_d$, einer normalen Molekel $(w_2)_n$, so ist das Volum V' vor der Mischung:

$$V' = n_1\left\{\left(1 - (\beta_1)_0\right)(w_1)_d + 2(\beta_1)_0(w_1)_n\right\} +$$
$$+ n_2\left\{\left(1 - (\beta_2)_{100}\right)(w_2)_d + 2(\beta_2)_{100}(w_2)_n\right\},$$

und nach der Mischung, wenn die Dissociationsgrade β_1 und β_2 ge-

worden sind (vorausgesetzt, dass die oben eingeführten Molekularvolumina sich nicht ändern!):

$$V = n_1 \left\{(1-\beta_1)(w_1)_d + 2\beta_1 (w_1)_n\right\} + n_2 \left\{(1-\beta_2)(w_2)_d + 2\beta_2 (w_2)_n\right\},$$

so dass wir für ΔV bekommen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta V = n_1 \left(\beta_1 - (\beta_1)_0\right)\left((w_1)_d - 2(w_1)_n\right) + \\ + n_2 \left(\beta_2 - (\beta_2)_{100}\right)\left((w_2)_d - 2(w_2)_n\right) \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(b)}$$

Setzen wir jetzt (b) = (a), so bekommen wir, wenn $(w_1)_d - 2(w_1)_n = \delta_1$ und $(w_2)_d - 2(w_2)_n = \delta_2$ gesetzt wird, und mit Benutzung von (31):

$$250\, D \left\{\frac{100-p}{9}\left(\beta_1 - (\beta_1)_0\right)\delta_1 + \frac{pd}{23}\left(\beta_2 - (\beta_2)_{100}\right)\delta_2\right\} = \\ = p(1-d) - 100(1-D). \qquad (35)$$

Zur vorläufigen angenäherten Bestimmung der Grössen $\beta_1 - (\beta_1)_0$ können wir folgenderweise verfahren. Nehmen wir erst Mischungen mit sehr wenig Wasser, so wird der Dissociationsgrad des Alkohols sich nur unbedeutend ändern, so dass in erster Annäherung $\beta_2 - (\beta_2)_{100} = 0$ gesetzt werden kann. Für β_1 haben wir nach (33), wenn nahezu $n_1 = 0$, $\beta_1 = 1$ und $\beta_2 = (\beta_2)_{100} = \frac{1}{5}$ ist, angenähert:

$$\frac{1}{1-\beta_1}\,\frac{5}{6}\,\frac{n_1}{n_2} = \tfrac{1}{4}(K_1)_{100},$$

oder

$$\beta_1 = 1 - \frac{5}{6}\,\frac{1}{\frac{1}{4}(K_1)_{100}}\,\frac{n_1}{n_2}.$$

Setzt man auch $(\beta_1)_0 = \frac{1}{5}$, so wird

$$\beta_1 - (\beta_1)_0 = \frac{4}{5} - \frac{5}{6}\,\frac{1}{\frac{1}{4}(K_1)_{100}}\,\frac{n_1}{n_2},$$

und wird (35):

$$250\, D\, \frac{100-p}{9}\, \delta_1 \left(\frac{4}{5} - \frac{5}{6}\,\frac{1}{\frac{1}{4}(K_1)_{100}}\,\frac{n_1}{n_2}\right) = p(1-d) - 100(1-D),$$

wo noch $\frac{n_1}{n_2}$ nach (31) $= \frac{100-p}{pd}\,\frac{23}{9}$ zu setzen ist.

Je zwei Beobachtungen werden also genügen zur annähernden Bestimmung der beiden Grössen δ_1 und $(K_1)_{100}$.

Gleicherweise können wir aus je zwei Beobachtungen die beiden Grössen δ_2 und $(K_2)_0$ annähernd bestimmen, wenn Mischungen mit sehr wenig Alkohol genommen werden. So wird es schliesslich gelingen, durch wiederholte Annäherung die gesuchten Werte für $(K_1)_0$, $(K_1)_{100}$, $(K_2)_0$, $(K_2)_{100}$ genau zu bestimmen, und können wir durch Interpolation auch die K-Werte bei anderem Prozentgehalt der Alkohol-Wasser-

Mischung bestimmen. Sodann können in der Folge auch die Grössen β_1 und β_2 genau bestimmt werden und damit auch — und darauf kommt es an — die Gesamtmolekülzahl $N = n_1(1+\beta_1) + n_2(1+\beta_2)$.

Bemerkung. Aus (33) geht noch hervor:

$$\frac{\beta_1^2}{1-\beta_1^2} \cdot \frac{n_1(1+\beta_1)}{N} = \tfrac{1}{4}(K_1)_p; \quad \frac{\beta_2^2}{1-\beta_2^2} \cdot \frac{n_2(1+\beta_2)}{N} = \tfrac{1}{4}(K_2)_p,$$

also durch Addierung, da $n_1(1+\beta_1) + n_2(1+\beta_2) = N$ ist:

$$1 = \tfrac{1}{4}(K_1)_p \frac{1-\beta_1^2}{\beta_1^2} + \tfrac{1}{4}(K_2)_p \frac{1-\beta_2^2}{\beta_2^2},$$

oder

$$\frac{\tfrac{1}{4}(K_1)_p}{\beta_1^2} + \frac{\tfrac{1}{4}(K_2)_p}{\beta_2^2} = 1 + \tfrac{1}{4}(K_1)_p + \tfrac{1}{4}(K_2)_p,$$

welche Beziehung dazu dienen kann, β_2 zu bestimmen, wenn β_1 bekannt ist, oder umgekehrt.

Giebt es jetzt in alkoholisch-wässeriger Lösung eine gewisse geringe Menge einer willkürlichen Substanz, welche darin elektrolytische Dissociation erfährt, so gilt, wenn 1 g-Mol. in V Liter gelöst sind, welche V Liter N g-Mol. enthalten, so dass $\sigma = \frac{1}{N}$:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)N} = K_p, \tag{36}$$

wo wiederum der Index andeutet, dass K_p vom Prozentgehalt des Lösungsmittels abhängig ist. Denn es ist durchaus nicht das nämliche, ob die Substanzmolekel sich in vorwiegend alkoholischer Umgebung dissociiert oder in vorwiegend wässeriger Umgebung!

Doch werden jetzt die Grössen K_p vergleichbar sein, was nicht der Fall wäre, wenn statt der Molekülzahl N das Volum V genommen würde.

Bemerkung. Nimmt man ein bestimmtes Mischungsverhältnis, so ist N jedesmal V proportional, wenn das Volum (zur Änderung der Konzentration der gelösten Substanz) vervielfältigt wird. Man kann also setzen

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = A_p K_p,$$

wo A ein gewisser Proportionalitätsfaktor ist, welcher nur konstant ist, so lange p ungeändert bleibt. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz sollte somit auch im Falle eines nicht-einheitlichen Lösungsmittels gültig bleiben. Wakeman u. a. fanden jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Die Ursache dieser Abweichung, wie derjenigen der Dissociation von

starken Basen und Säuren und von Salzen in **wässeriger Lösung** ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben. Doch dürfte ich vielleicht darauf hinweisen, dass das äusserst starke **elektrostatische Feld** der Ionen unmöglich ohne Einfluss auf die gewöhnlichen Dissociationsverhältnisse sein kann. Ich verzichte jetzt darauf, mich näher hierüber auszusprechen, da sich vielleicht bald die Gelegenheit darthun wird, in einem speziellen Aufsatz auf jenen Gegenstand zurückzukommen. Nur das möchte ich bemerken, dass der osmotische Druck der Ionen in einem starken elektrostatischen Feld eine gewisse Verminderung erfährt.

IX.

Der Einfluss der Association der Moleküle eines einheitlichen Lösungsmittels auf die in der ersten Abhandlung gefundenen Beziehungen.

Zur Bestimmung der Molekülzahl des (jetzt wieder einheitlich gedachten) Lösungsmittels betrachten wir gewöhnlich die Moleküle desselben als einfache. Dennoch wird dieses in den meisten Fällen nicht der Fall sein, und werden wir untersuchen, welchen Einfluss die sogenannte „Association“ der Moleküle des Lösungsmittels auf die von uns gefundenen Beziehungen ausübt, speziell bei verdünnten Lösungen.

a. Osmotischer Druck.

Wir fanden (Seite 465 (5^b)):

$$\pi = \frac{R\tau}{v_{a'}}\sigma(1+\alpha),$$

wo $\sigma(1+\alpha)$ für Σc_2 geschrieben ist, und wo $v_{a'}$ das Volum von 1 g-Mol. des reinen Lösungsmittels. Bei Wasser wurde demnach $v_{a'}$ dem Volum von 18 g gleichgesetzt. Ist jedoch Association vorhanden, so ist das Gewicht von 1 g-Mol. im Mittel $= 18a$ g, so dass für $v_{a'}$ das Volum von $18a$ g Wasser gesetzt werden muss. Schreibt man dafür $V_{a'}$, so ist $V_{a'} = a v_{a'}$. Aber auch σ, die Konzentration der gelösten Substanz, wird a-mal grösser. Denn es ist nicht mehr z. B. 1 g-Molekül Substanz auf n_1 g-Mol. Wasser vorhanden (berechnet mit $H_2O = 18$), sondern 1 g-Mol. auf $\frac{n_1}{a}$ g-Molekül Wasser, so dass die Konzentration durch eine a-mal grössere Zahl ausgedrückt werden muss. Schreiben wir dafür C, so ist $C = a\sigma$. Statt

$$\pi = \frac{R\tau}{V_{a'}}C(1+\alpha)$$

kann somit geschrieben werden:

$$\pi = \frac{R\tau}{v_{a'}} \sigma (1 + \alpha),$$

wo die Grössen $v_{a'}$ und σ ohne Rücksicht auf Association berechnet sind. Die Bestimmung des osmotischen Druckes bleibt also ein sicheres Hilfsmittel zur Bestimmung der Molekülzahl der gelösten Substanz.

b. Dissociationsgleichgewicht.

Bei verdünnten Lösungen kann geschrieben werden (Seite 471):

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \sigma = K.$$

Ist Association vorhanden, so ist statt σ zu setzen $C = a\sigma$, so dass wir bekommen:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C = K',$$

oder

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \sigma = \frac{K'}{a} = K,$$

so dass, ohne Rücksicht auf irgend welche Association der Moleküle des Lösungsmittels, der Dissociationsgrad α aus der gewöhnlichen Formel berechnet werden kann. Nur ist dabei zu bemerken, dass die wirkliche Dissociationskonstante jetzt nicht K, sondern die a-mal grössere K' ist $(\log K' = \frac{1}{R} (-\psi_2' + \psi_3' + \psi_4'))$. Doch ist dieses gleichgültig, so lange das nämliche Lösungsmittel benutzt wird. Werden aber auch andere Lösungsmittel in Betracht gezogen, so soll — damit vergleichbare Werte für K' erhalten werden — die Association berücksichtigt werden, und es soll geschrieben werden $\frac{\alpha^2}{1 - \sigma} a\sigma = K'$.

Was die Beziehungen

$$\frac{d\alpha}{dp} = -\frac{w_\sigma}{R\tau} \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} \quad \text{und} \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{q_\sigma}{R\tau^2} \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha}$$

betrifft (Seite 472), so bleiben dieselben ungeändert, weil die Grössen w_σ und q_σ, welche resp. die Volumvergrösserung und die Dissociationswärme von 1 g-Mol. der gelösten Substanz bedeuten, nichts mit der Association des Lösungsmittels zu schaffen haben.

Was aber die Beziehungen

$$\frac{d \log K}{dp} = -\frac{w_\sigma}{R\tau}; \qquad \frac{d \log K}{d\tau} = \frac{q\sigma}{R\tau^2}$$

betrifft (ebenfalls Seite 472), so soll statt K geschrieben werden die wirkliche Konstante $K' = aK$, und bekommen wir:

$$\frac{d \log K'}{dp} = -\frac{w_\sigma}{R\tau}; \quad \frac{d \log K'}{d\tau} = \frac{q_\sigma}{R\tau^2},$$

oder $$\frac{d \log K}{dp} = -\frac{w_\sigma}{R\tau} - \frac{d \log a}{dp}; \quad \frac{d \log K}{d\tau} = \frac{q_\sigma}{R\tau^2} - \frac{d \log a}{d\tau},$$

wenn — was im allgemeinen der Fall sein wird — die Grösse a eine mit Temperatur und Druck sich ändernde Grösse ist. In den ursprünglichen Relationen kommt also, falls Association vorhanden ist, noch ein Glied mit $\frac{d \log a}{dp}$ resp. $\frac{d \log a}{d\tau}$ hinzu.

c. Lösungsgleichgewicht.

Wir fanden dafür bei verdünnten Lösungen die Formel (Seite 468)

$$(1 - \alpha) s = \text{Konst.},$$

wo $\log \text{Konst.} = \frac{1}{R}(-\psi_b + \psi_2')$.

Bei Association ist für s, die Sättigungskonzentration, wiederum zu schreiben $S = as$, so dass die Beziehung jetzt wird:

$$(1 - \alpha) S = \text{Konst}'.,$$

oder $$(1 - \alpha) s = \frac{C'}{a} = C,$$

so dass die ursprüngliche Formel auch in diesem Falle benutzt werden kann, wenn nur beachtet wird, dass die wirkliche Lösungskonstante C' a-mal die ursprüngliche Konstante C ist.

Die Differentialquotienten $\frac{d \log s}{dp} = -\frac{\Delta V_s}{R\tau}\frac{2 - \alpha}{2}$ und $\frac{d \log s}{d\tau} = \frac{L_s}{R\tau^2}\frac{2 - \alpha}{2}$ (Seiten 471 und 473, Formeln (6a) und (7a)) bleiben im allgemeinen nicht ungeändert gültig. Denn es ist jetzt:

$$\frac{d \log S}{dp} = -\frac{\Delta V_s}{R\tau}\frac{2 - \alpha}{2} \quad \text{und} \quad \frac{d \log S}{d\tau} = \frac{L_s}{R\tau^2}\frac{2 - \alpha}{2},$$

oder da $S = as$,

$$\frac{d \log s}{dp} = -\frac{\Delta V_s}{R\tau}\frac{2 - \alpha}{2} - \frac{d \log a}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{d \log s}{d\tau} = \frac{L_s}{R\tau^2}\frac{2 - \alpha}{2} - \frac{d \log a}{d\tau},$$

wo $\frac{d \log a}{dp}$ und $\frac{d \log a}{d\tau}$ im allgemeinen nicht $= 0$ sind. Man soll diesen Umstand beachten, wenn aus Löslichkeitsänderungen z. B. die Lösungswärme zu berechnen ist. In meiner jüngsten Notiz über eine Arbeit von Rudolphi[1]) ist jenes Korrektionsglied, der Unkenntnis der Grösse a wegen, von mir unbeachtet geblieben.

[1]) Diese Zeitschrift **17**, 545.

d. Gefriergleichgewicht.

Die Beziehung $\frac{ds'}{dp} = \frac{\Delta V_{s'}}{R\tau} \frac{2-\alpha}{2}$ (Seite 476, Formel (9a)) gestaltet sich bei Association zu

$$\frac{dS'}{dp} = \frac{a\Delta V_{s'}}{R\tau} \frac{2-\alpha}{2},$$

wo $S' = as'$, und $a\Delta V_{s'}$, jetzt die Volumänderung ist beim Schmelzen von $18a$ g Eis (woraus 1 g-Mol. Lösungsmittel entsteht). Man bekommt demnach:

$$a\frac{ds'}{dp} + s'\frac{da}{dp} = \frac{a\Delta V_{s'}}{R\tau} \frac{2-\alpha}{2},$$

oder

$$\frac{ds'}{dp} = \frac{\Delta V_{s'}}{R\tau} \frac{2-\alpha}{2} - s'\frac{d\log a}{dp},$$

so dass wiederum ein Korrektionsglied entsteht.

In der Relation $\Delta V_{s'} = u_{s'} + \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} s' w_{s'}$ (Seite 476) werden die drei Grössen $\Delta V_{s'}$, $u_{s'}$ und s' alle mit a multipliziert, so dass keinerlei Änderung anzubringen ist.

Die bekannte van't Hoffsche Formel für die Gefrierpunktserniedrigung bliebe nur dann ungeändert, wenn a sich nicht mit τ ändern würde. Denn nur dann bleibt in (Seite 478, Formel (11b))

$$\Delta\tau = \frac{R\tau_0^2}{S_0} s'(1+\alpha)$$

während der Integration a konstant, und werden einfach s' und S_0 a-mal grösser.

Auch $S_{s'} = w_{s'} + \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} s' q_{s'}$ (S. 478) bleibt ungeändert, weil die drei Grössen $S_{s'}$, $w_{s'}$ und s' alle a-mal grösser werden.

Gleichfalls (12) auf der nämlichen Seite, weil Zähler und Nenner im zweiten Gliede beide mit a zu multiplizieren sind.

e. Verdampfungsgleichgewicht.

Hier ist die Sache etwas komplizierter, denn es kommt hier auch die Molekülzahl des Dampfes in Betracht. Nehmen wir erst den Fall, dass der Dampf aus normalen Molekülen besteht (z. B. bei Wasserdampf).

Es wurde bei der Herleitung der Formel (15) (Seite 485) für $\frac{v_2}{\tau}$ gesetzt $\frac{R}{p}$. Ist jedoch Association vorhanden, so soll sich $18a$ g Dampf in die Lösung kondensieren, damit die Molekülzahl der Lösung mit 1 zunimmt. v_2 muss folglich durch av_2 ersetzt werden, was dann $= \frac{aR}{p}$ wird. Es ist dann weiter zu integrieren:

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{aR}\frac{dR\log c_1}{ds''}ds''.$$

(weil bei verdünnten Lösungen $\frac{d\psi_1}{ds''} = \frac{d\psi_1'}{ds''} - \frac{dR\log c_1}{ds''}$ einfach $= -\frac{dR\log c_1}{ds''}$ wird). Dieses letztere R bleibt jedoch ungeändert, denn die Grösse ψ_1 ist auf 1 g-Mol. des Lösungsmittels bezogen. Wir bekommen somit, falls a nicht von p abhängig ist:

$$\log\frac{p}{p_0} = \frac{1}{a}\log c_1,$$

$$\frac{p}{p_0} = c_1^{\frac{1}{a}} = (1-\Sigma c_2)^{\frac{1}{a}} = 1 - \frac{1}{a}(1+\alpha)S'',$$

wo $S'' = as''$. Es wird demnach:

$$\frac{p}{p_0} = 1-(1+\alpha)s'',$$

oder

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0-p}{p_0} = (1+\alpha)s'',$$

wie früher.

Wäre der Dampf nicht normal gewesen, sondern war daselbst eine Association zum Betrage b vorhanden, so hätten die $18a$ g des Dampfes, welche zu einem Flüssigkeitsmolekül sich kondensieren, nicht a Dampfmolekülen entsprochen, sondern $\frac{a}{b}$ Dampfmolekülen, und es hätte statt $\frac{R}{p}$ gesetzt werden müssen $\frac{a}{b}\frac{R}{p}$. Wir hätten dann schliesslich bekommen:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = b(1+\alpha)s'',$$

woraus man ersieht, dass aus der Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung der Molekularzustand des gelösten Körpers nicht mit Sicherheit festzustellen ist, wenn der Molekularzustand des Dampfes nicht genau bekannt ist.

Dabei ist immer noch zu bemerken, dass entweder a oder b oder beide vom Druck abhängig sind.

Die Formel für $\Delta\tau$ ((17b) auf S. 487) bleibt nur dann ungeändert, wenn α keine Funktion von τ wäre (nämliche Betrachtung wie bei der Gefrierpunktserniedrigung).

Auch bezüglich der Ausdrücke für $-\Delta V_{s''}$ und $T_{s''}$ (siehe Seite 486 und 488) ist das unter d) bezüglich der Ausdrücke für $\Delta V_{s'}$ und $S_{s'}$ gesagte anwendbar.

Die Clapeyronsche Formel (18) (Seite 488) bleibt ebenfalls ungeändert, wie beim Gefriergleichgewicht.

Bleibt noch das Henrysche Gesetz (Diese Abhandlung Seite 258). In der Beziehung

$$p' = \Theta c_2 = (1 - \alpha) s''$$

wird s'' wiederum durch as'' ersetzt, so dass jetzt wird:

$$p' = \Theta' (1 - \alpha) a s'',$$

was mit $\Theta' a = \Theta$ in die frühere Beziehung übergeht. Die wirkliche Konstante Θ' ist somit a-mal kleiner als diejenige, welche gefunden wird, wenn die Association nicht berücksichtigt wird.

Auch beim Teilungsgesetz:

$$\frac{(1 - \alpha_1)\sigma_1}{(1 - \alpha_2)\sigma_2} = \tau,$$

wo σ_1 durch $a\sigma_1$ und σ_2 durch $a\sigma_2$ ersetzt werden müssen, so dass dieses wird

$$\frac{(1 - \alpha_1) a_1 \sigma_1}{(1 - \alpha_2) a_2 \sigma_2} = \tau',$$

können wir die ursprüngliche Form beibehalten, falls $\tau' \frac{a_2}{a_1} = \tau$ gesetzt, und immer beachtet wird, dass die wirkliche Konstante $\tau' = \frac{a_1}{a_2}$-mal die ursprüngliche Konstante τ ist.

f. Verdünnungs- und Lösungswärmen.

Die Formel für die Verdünnungswärme von verdünnten Lösungen lautete ((16a) auf Seite 490):

$$D_\sigma = \frac{\alpha(1 - \alpha)\sigma}{2 - \alpha} q_\sigma.$$

Hierin ist, falls Association vorhanden ist, D_σ durch aD_σ, und σ durch $a\sigma$ zu ersetzen. Denn D_σ ist die Wärme pro $18a$ g des Lösungsmittels (Wasser), welches zu der Lösung hinzukommt; denn, wie wir sahen, korrespondiert $18a$ g Wasser mit 1 g-Mol. dieser Substanz.

Der Definition der Grösse $D_{\sigma_1}^{\sigma_2}$ zufolge (Seite 489) bleibt dieselbe bei Association ungeändert. Die beiden Formeln (16a) und (17a) unterliegen somit keinerlei Anderung. Das nämliche wird auch mit den Beziehungen (18a) und (19a) (Seite 491 und 492) der Fall sein.

Rekapitulieren wir also kurz die in diesem Kapitel erhaltenen Resultate, so ergiebt sich folgendes:

1. Ungeändert bleiben die meisten der von uns hergeleiteten Formeln. Nur ist zu bemerken, dass die wirklichen Konstanten K', C', Θ' und τ' beim Dissociations- und Lösungsgleichgewicht, beim Henryschen

Gesetz und beim Teilungsgesetz, resp. $= aK$, $= aC$, $= \frac{\Theta}{a}$, $= \frac{a_1}{a_2}\tau$ sind, wo K, C, Θ und τ die Konstanten sind, welche ohne Voraussetzung von Association der Moleküle des Lösungsmittels berechnet wurden.

2. Ändern sich die Beziehungen für $\frac{d \log K}{dp}$ und $\frac{d \log K}{d\tau}$ beim Dissociationsgleichgewicht; für $\frac{d \log s}{dp}$ und $\frac{d \log s}{d\tau}$ beim Lösungsgleichgewicht; für $\frac{ds'}{dp}$ und $\Delta\tau$ beim Gefriergleichgewicht; für $\frac{\Delta p}{p_0}$ und $\Delta\tau$ beim Verdampfungsgleichgewicht; falls die Association, wie es wohl immer der Fall sein wird, von Druck und Temperatur abhängig ist.

X.

Einige nachträgliche Bemerkungen.

a. Verdampfung von Wasser bei Gegenwart von anderen indifferenten Gasen (Luft).

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$-\psi_{a''} + \psi_1 = 0,$$

wenn $\psi_{a''}$ das Potential pro g-Mol. des Wasserdampfes in der Gasmischung, ψ_1 das Potential pro g-Mol. des flüssigen Wassers ist (keine Association vorausgesetzt, anders ist das g-Mol. Dampf durch eine mit 1 g-Mol. Flüssigkeit äquivalente Menge zu ersetzen).

Da $\psi_{a''} = \psi'_{a''} - R \log c_{a''}$ ist, so erfolgt:

$$\psi_1 = \psi'_{a''} - R \log c_{a''},$$

oder weil bekanntlich bei vollkommenen Gasen $\psi'_{a''} = f(\tau) - R \log p$ ist, und $c_{a''} = \frac{p_1}{p}$, wo p_1 der Partialdruck des Wasserdampfes, p der Totaldruck:

$$\psi_1 = f(\tau) - R \log p - R \log \frac{p_1}{p},$$

deshalb

$$\psi_1 = f(\tau) - R \log p_1.$$

Da nun ψ_1, der äusserst geringen Zusammendrückbarkeit des Wassers zufolge, nur sehr wenig von p beeinflusst wird, so können wir sagen, dass p_1 — der Partialdruck des Wasserdampfes — nur äusserst wenig vom Totaldruck der Gasmischung abhängig sein wird, dass also die Verdampfung fast nicht von den vorhandenen indifferenten Gasen beeinflusst wird. Thatsächlich ist dies auch der Fall.

b. Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes.

Für zwei Gase in homogener Mischung gilt bei nicht zu hohen Drucken die van der Waalssche Gleichung

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=(n_1+n_2)R\tau,$$

wo $a=n_1^2a_{11}+2n_1n_2a_{12}+n_2^2a_{22}$, $b=n_1b_1+n_2b_2$, so dass

$$\left(p+\frac{n_1^2a_{11}+2n_1n_2a_{12}+n_2^2a_{22}}{v^2}\right)\left(v-(n_1b_1+n_2b_2)\right)=(n_1+n_2)R\tau,$$

oder
$$p=\frac{(n_1+n_2)R\tau}{v-(n_1b_1+n_2b_2)}-\frac{n_1^2a_{11}+2n_1n_2a_{12}+n_2^2a_{22}}{v^2}. \tag{1}$$

Für die einzelnen Gase gilt:

$$\left.\begin{aligned}\left(p_1+\frac{n_1^2a_{11}}{v^2}\right)(v-n_1b_1)=n_1R\tau\\ \left(p_2+\frac{n_2^2a_{22}}{v^2}\right)(v-n_2b_2)=n_2R\tau\end{aligned}\right\},$$

woraus hervorgeht:

$$p_1+p_2=\frac{n_1R\tau}{v-n_1b_1}-\frac{n_1^2a_{11}}{v^2}+\frac{n_2R\tau}{v-n_2b_2}-\frac{n_2^2a_{22}}{v^2}. \tag{2}$$

p ist also nur dann $=p_1+p_2$, wenn $b_1=b_2=0$ und auch $a_{12}=0$ ist. Nur bei grossen Volumen — vollkommenen Gasen — ist folglich das Daltonsche Gesetz gültig.

c. Reaktion in Gasmischungen.

Es seien gegenwärtig n_1 g-Mol. einer gasförmigen Substanz, welche sich in zwei andere ebenfalls gasförmige Substanzen dissociiert, von welchen resp. n_2 und n_3 $(n_2=n_3)$ g-Mol. vorhanden sind. Ohnedies sei noch ein indifferentes Gas vorhanden, Molekülzahl n.

Bei der Reaktion ist dann, wenn Gleichgewicht eingetreten ist:

$$-\psi_1+\psi_2+\psi_3=0,$$

oder
$$-\psi_1'+\psi_2'+\psi_3'=R\log\frac{c_2c_3}{c_1},$$

d. h. bei vollkommenen Gasen:

$$-\left(f_1(\tau)-R\log p\right)+\left(f_2(\tau)-R\log p\right)+\left(f_3(\tau)-R\log p\right)=$$
$$=R\log\frac{\frac{p_2}{p}\,\frac{p_3}{p}}{\frac{p_1}{p}},$$

oder
$$f(\tau)=R\log\frac{p_2p_3}{p_1},$$

d. h.
$$\frac{p_2p_3}{p_1}=K,$$

wo K nur noch Funktion von τ, nicht mehr vom Totaldruck p ist. Die Reaktion wird deshalb nur von den **Partialdrucken** beeinflusst.

Ist nun der Partialdruck des indifferenten Gases $= \pi$, so ist offenbar

$$p_1 + p_2 + p_3 + \pi = p.$$

War der ursprüngliche Druck der ersten Substanz $= p_a$, so ist, wenn der Dissociationsgrad α geworden ist,

$$p_1 = (1 - \alpha) p_a, \quad p_2 = \alpha p_a, \quad p_3 = \alpha p_a,$$

und es wird obige Beziehung

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} p_a = K,$$

oder mit $p = (1 + \alpha) p_a + \pi$, also $p_a = \dfrac{p - \pi}{1 + \alpha}$:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} (p - \pi) = K,$$

wo $p - \pi = p_1 + p_2 + p_3$ der Gesamtpartialdruck der sich dissociierenden Substanz ist, und welche Formel mit der von **Gibbs** für diesen Fall hergeleiteten vollkommen identisch ist (siehe auch **Nernst**, diese Zeitschrift **8**, 133).

Allgemein wurde von uns gefunden (Die Thermodynamik in der Chemie, S. 125), dass bei willkürlichen Reaktionen in Gasmischungen:

$$\Pi c_1^{\nu_1} = a b^{\frac{1}{t}} \left(\frac{\tau}{p}\right)^{\Sigma \nu_1},$$

oder mit $c_1 = \dfrac{p_1}{p}$:

$$\Pi p_1^{\nu_1} = a b^{\frac{1}{t}} \tau^{\Sigma \nu_1} = K,$$

wo K unabhängig von p ist. Obige Gleichung $\dfrac{p_2 p_3}{p_1} = K$ ist nur ein besonderer Fall dieser allgemeineren Gleichung ($\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$).

Auch die auf Seite 127 (ganz oben) vorkommende Gleichung geht für $m = 0, \ldots$; $x = 0$, $y = 0, \ldots$; $\varphi = \dfrac{\pi}{p_a}$; $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 0, \ldots$; $\nu_4 = 1$, $\nu_5 = 1$, $\nu_6 = 0, \ldots$; $\Theta = 2$ über in

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} \left(1 + \alpha + \frac{\pi}{p_a}\right) = \frac{p}{K},$$

also

$$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} + \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} \frac{\pi}{p_a} = \frac{p}{K},$$

oder

$$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} + \frac{\pi}{K} = \frac{p}{K}, \text{ da } \frac{p_2 p_3}{p_1} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} p_a = K \text{ ist.}$$

Wir erhalten somit ebenfalls $\dfrac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} (p - \pi) = K$ als besonderen Fall einer allgemeineren Gleichung.

Middelburg, 1894 bis 25. Aug. 1895.

Ueber die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten[1].

Von

Harry C. Jones.

Dass die van't Hoffsche[2]) Gleichung $t = 0{,}02\,\frac{T^2}{W}$ nicht für die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers gültig ist, die durch die Anwesenheit einer kleinen Menge eines Nichtelektrolyten, wie Rohrzucker, hervorgerufen wird, haben die Arbeiten von Arrhenius[3]), Raoult[4]), Loomis[5]), mir selbst[6]) und anderen gezeigt. Während die von Loomis gefundenen Molekularerniedrigungen für verdünnte Lösungen verschiedener Nichtelekrolyte geringer sind als die berechneten, sind die von Arrhenius, Raoult und mir für die gleichen Konzentrationen einiger oder sämtlicher selben Verbindungen gefundenen Molekularerniedrigungen höher als die theoretischen Werte. Dass noch mehr Mühe auf die Lösung dieser Frage verwendet werden musste, zeigte ferner die Thatsache, dass nicht einmal zwei der oben erwähnten Beobachter im stande waren, für einen Nichtelekrolyten das gleiche Resultat zu erzielen. Erfreulich ist es, dass unsere Kenntnis in Bezug auf die Elektrolyte so viel befriedigender zu sein scheint. Die Dissociation einer verhältnismässig grossen Anzahl von Säuren, Basen und Salzen, nach Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen[7]) berechnet $\left(\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$, stimmte, so gut als man es erwarten kann, mit der Dissociation derselben Verdünnungen der betreffenden Verbindungen überein, wie sie sich aus meinen Resultaten[8]) für die Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers ergiebt ($\alpha = i - 1$,

---

[1]) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 497.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 495.

[4]) Diese Zeitschr. **9**, 343.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 797.

[6]) Diese Zeitschr. **12**, 642; Phil. Mag. **36**, 465 (1893).

[7]) Wied. Ann. **26**, 161.

[8]) Diese Zeitschr. **12**, 639; Phil. Mag. **36**, 483 (1893).

wenn sich die Molekel in zwei, und $\alpha = \frac{i-1}{2}$, wenn sie sich in drei Ionen spaltet). Noyes und Abbot[1]) haben kürzlich gezeigt, dass die aus Löslichkeitsversuchen berechnete Dissociation von Thallochlorid, Sulfocyanat und -bromat mit der nach der Leitfähigkeitsmethode berechneten übereinstimmt. Sie sagen: „... die Löslichkeits- und die Leitfähigkeitsmethode der Bestimmung der Dissociation auf die gleichen Resultate führen.“ Die Verfasser bemerken, dass dieser Schluss auf einer geringen Anzahl von Thatsachen beruht, da nur drei Verbindungen untersucht worden sind, doch drei, die in ihrer chemischen Zusammensetzung wesentlich voneinander abweichen. Sie schliessen, „die Verallgemeinerung dieses Resultates bezüglich anderer ähnlicher binärer Salze scheint daher berechtigt“. Wir haben also die drei Methoden, die Leitfähigkeits-, die Gefrierpunktserniedrigungs- und die Löslichkeitsmethode, die so verschiedene Eigenschaften der Ionen betreffen, wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, das Leiten der Elektrizität und ihre Massenwirkung auf die gegenseitige Löslichkeit, und die gut übereinstimmende Resultate für die in einer Lösung anwesende Menge von Ionen geben. Für gewisse Verbindungen[2]) zeigen meine Ergebnisse und die von Kohlrausch beträchtliche Differenzen, doch scheinen diese eine rationelle Erklärung zuzulassen.

Inmitten dieses unsicheren Standes unserer Kenntnisse in Betreff der wahren, durch Nichtelektrolyte hervorgerufenen Erniedrigungen erschien eine Abhandlung von Nernst und Abegg[3]), die durch das, was sie verspricht, zweifellos das Interesse aller erregt hat, die derartige Fragen studieren, und besonders derer, die auf diesem Gebiet gearbeitet haben. Den gänzlichen Mangel an Höflichkeit ausser acht lassend, den Nernst und Abegg gegen einige von denen bekunden, die zum mindesten die Schwierigkeiten und Widerstreite gezeigt haben, die auf diesem Gebiet, das jene erst betreten haben, existieren, unterwarf ich ihre Abhandlungen einem sorgfältigen Studium, doch kann ich das, was sie in ihrer Mitteilung ankündigen, durchaus nicht ausgeführt finden. Einige der Hauptgründe für diesen Schluss werden angegeben werden. Ihr Korrektonsglied, das zur Vermeidung der durch Rühren veranlassten Irrtümer eingeführt ist, scheint mir die Annahme einzuschliessen, dass K für Lösungen wie für Wasser gleich ist, was willkürlich und unzulässig ist.

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 136.
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 639; Phil. Mag. **36**, 483 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. **15**, 680.

Sodann scheint der experimentelle Teil, nach dem Apparat und den Resultaten zu urteilen, hier, wo es sich um das Messen kleiner Grössen handelt und wo geringe Differenzen in den Resultaten, wie Versuchsirrtümer, die ganze Frage über den abnormen Charakter der gefundenen, experimentellen Werte verwirren können, zu roh, um zu befriedigen. Die beiden von Nernst und Abegg gemachten Messungsreihen für die Erniedrigungen von Chlornatriumlösungen differieren für dieselbe Verdünnung bis zu mehr als 5 %. Der Unterschied im Verfahren bestand in beiden Fällen darin (S. 686), dass die eine Reihe von Lösungen dadurch hergestellt wurde, dass man gemessene Volumina einer konzentrierten Lösung zu einer verdünnteren oder zu Wasser hinzufügte, während im andern Falle bekannte Mengen Wasser einer konzentrierten Lösung des Salzes beigegeben wurden. Warum das einen Unterschied ausmachen sollte, ist mir nicht erfindlich, und noch weniger ist mir klar, wie ein Apparat und eine Methode, die für eine so leicht zu behandelnde Verbindung wie Chlornatrium nicht übereinstimmende Resultate ergaben, für ein so delikates Problem bezüglich der Nichtelektrolyte angewandt werden sollte, welches doch augenscheinlich nur durch sorgfältige Arbeit mit verfeinerten Methoden gelöst werden kann. Die eine Reihe von Ergebnissen stimmt mit denen für Chlornatrium von Loomis und mir sehr gut überein, doch scheint, diese Übereinstimmung abgerechnet, genau so viel für die Annahme der andern Reihe zu sprechen.

Die Resultate von Nernst und Abegg für Äthylalkohol zeigen bei zunehmender Verdünnung ein nicht unbeträchtliches Steigen der Molekularerniedrigung. Um dieses deutlich zu zeigen, seien ihre Resultate angeführt:

0·0185	0·0365°	1·97
0·0364	0·0685	1·88
0·0703	0·1307	1·86
0·1316	0·2432	1·85.

Das Wesentliche hierbei ist, dass nicht nur der eine Wert (1·97) höher ist als der theoretische, sondern dass die Molekularerniedrigung die ganze Reihe hindurch von der konzentriertesten zu der verdünntesten Lösung zunimmt. Wäre die Reihe bis zu einer sehr beträchtlichen Verdünnung (sagen wir 0·005 n.) weitergeführt, so wären bei fortgesetzter gleicher Wachstumsgeschwindigkeit Molekularerniedrigungen gefunden worden, die deutlich von der berechneten Konstanten abweichen. Dieses sieht man ohne weiteres aus den Resultaten selbst oder noch deutlicher, sobald man sie in eine Kurve einträgt. Doch erscheint es überflüssig, die Kurve hierher zu setzen.

Das Korrektionsglied für Äthylalkohol war so klein, dass es vernachlässigt werden konnte, während das für Rohrzucker sehr beträchtliche Dimensionen annahm, es belief sich auf 0·006° für die Konzentration 0·0178 n. Die für diese Konzentration thatsächlich gemessene Erniedrigung war nur 0·0277°, so dass das Korrektionsglied mehr als $^1/_5$ der gemessenen Grösse betrug. Obgleich das Korrektionsglied sich mathematischer Genauigkeit erfreut, so trägt seine Einführung, sobald es mehr als 20% beträgt, doch nicht dazu bei, unser Vertrauen zu den Endresultaten zu vermehren. Die übrigen Ergebnisse für Rohrzucker sind kaum überzeugender, da sie nur rohe Annäherungen an den theoretischen Wert 1·87 sind. Weiterhin scheint es wünschenswert, zu erfahren, wie Nernst und Abegg sich von der Reinheit der von ihnen angewandten Verbindungen überzeugten, denn man durchsucht ihre Abhandlung vergeblich nach einem Beweis dafür, dass dieser, der chemischen Seite der Frage genügende Aufmerksamkeit zugewandt wurde.

Der experimentelle Teil, so wie er in jener Abhandlung verzeichnet ist, scheint mir zu folgendem Schluss für Nichtelektrolyte zu berechtigen: Aus den Messungen, die über die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers bei mässig verdünnten Lösungen von Rohrzucker und Äthylalkohol angestellt sind, wurden nach Einführung eines Korrektionsgliedes, das bis zu 22% der gemessenen Grösse betrug, bei den ersteren, und unter Fortlassung jeglicher Verbesserung bei den letzteren für die molekulare Erniedrigung Werte erhalten, die um nicht mehr als 6% (1·97 für C_2H_6O) grösser und um nicht mehr als 7·5% (1·73 für $C_{12}H_{22}O_{11}$) niedriger waren als der theoretische Wert (1·87). Aus diesen Ergebnissen schliessen die Verfasser, dass Nichtelektrolyte theoretische Werte liefern.

Einen wertvollen Rat jedoch, der experimentell geprüft werden kann, haben Nernst und Abegg gegeben, nämlich den, die Wirkung der Temperatur der Kältemischung auf die Resultate zu beobachten. Die Verfasser glauben, dass der Unterschied in den Resultaten der verschiedenen, z. B. mit Rohrzucker arbeitenden Forscher seine Ursache in dem Gebrauch von Kältemischungen verschiedener Temperatur hat. Bis zu welchem Grade dieses die Resultate beeinflusst, wird die nachstehende Arbeit zeigen.

Zu dieser Untersuchung wurden grösstenteils Rohrzuckerlösungen benutzt, da Nernst und Abegg bei den Resultaten dieser Verbindung ein bedeutendes Korrektionsglied für nötig befanden, und da so ausserordentlich abweichende Resultate damit erzielt wurden. Einige Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen auch mit Äthylalkohol an-

gestellt, bei dem Nernst und Abegg eine Korrektion für unnötig hielten.

Der Rohrzucker war schön krystallisiert, und die Analyse zeigte, dass er frei von anorganischen Stoffen und von Dextrose war. Jeden Tag wurde von einer sorgfältig getrockneten Probe eine $^1/_2$-normale Lösung bereitet und in keinem Falle eine Lösung benutzt, die älter als 24 Stunden war.

Bei der ersten Messungsreihe wurde eine Kältemischung von solcher Temperatur angewandt, dass das Luftbad, welches die Lösung, deren Gefrierpunkt bestimmt werden sollte, umgab, niemals kälter als -5^0 war. Der Apparat war im wesentlichen der von mir bisher benutzte[1]) und die Arbeitsmethode die bereits beschriebene. Das Rühren wurde langsam und regelmässig fortgesetzt, und erst nach Ausscheidung einer verhältnismässig grossen Menge von Eis aus der Lösung begannen die Temperaturablesungen.

Erste Messungsreihe.

$C_{12}H_{22}O_{11} = 342{\cdot}11.$

g in Liter	Normal	Gefundene Erniedrigung	g-Molekular-Erniedrigung
7·775	0·0227	0·0493°	2·17
15·550	0·0455	0·0961	2·11
23·325	0·0682	0·1397	2·05
31·100	0·0909	0·1792	1·97.

Dann wurde eine zweite Messungsreihe mit Rohrzucker vorgenommen, bei welcher das die Lösung umgebende Luftbad niemals kälter als $-4^1/_2{}^0$ war. Sämtliche Lösungen wurden sehr langsam gerührt, und es wurde längere Zeit gewartet, damit sich das Thermometer fest einstellen konnte.

Zweite Messungsreihe.

g in Liter	Normal	Gefundene Erniedrigung	g-Molekular-Erniedrigung
7·775	0·0227	0·0497°	2·19
15·550	0·0455	0·0958	2·11
23·325	0·0682	0·1399	2·05
31·100	0·0909	0·1796	1·98.

Die gefundenen Gramm-Molekularerniedrigungen stimmen in beiden Reihen innerhalb der Versuchsfehler überein und sind in allen Fällen viel grösser als der theoretische Wert. Die Resultate weichen nur unbedeutend von denen ab, die früher für Rohrzucker[2]) gefunden worden sind.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 532.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 642.

Hiernach wurde beschlossen, einige Bestimmungen zu machen, bei denen die Temperatur der Kältemischung von dem Gefrierpunkt der zu untersuchenden Lösung so wenig wie möglich abwich. Die Kältemischung wurde dazu aus Alaun und Eis hergestellt. Infolge des grossen Volums der Lösung (1100 ccm) und des grossen Luftraumes, der dieselbe von der Kältemischung trennte, war jedoch zu viel Zeit nötig, um die Lösung nur um 0·5⁰ abzukühlen, als dass es sich praktisch durchführen liess. Eine den Anforderungen besser entsprechende Kältemischung wurde auf folgende Weise berechnet: Einer innigen Mischung von gestossenem Eis und Alaun wurde sehr wenig Kochsalz zugesetzt und gut damit vermischt. So erhielt man eine Kältemischung, die in meinem Apparat dem die Lösung umgebenden Luftbad eine Temperatur gab, die niemals um mehr als 0·5⁰ und gewöhnlich um weniger als 0·4⁰ niedriger war als der Gefrierpunkt der Lösung. Die Lösung wurde in einem kälteren Bade bis zu einem Bruchteil eines Grades unterhalb ihres Gefrierpunktes abgekühlt und sodann in das Bad gestellt, das von der soeben beschriebenen Mischung umgeben war. Alle Gefrierpunktsbestimmungen wurden so mit einer Kältemischung gemacht, die um 0·3⁰ bis 0·4⁰ kälter war als der Gefrierpunkt der Lösung.

Der genaue Vorgang bei einer Bestimmung war folgender: 1100 ccm kalten, destillierten Wassers wurden in das Glasgefäss *C* gebracht (diese Zeitschr. **11,** 532) und in einem mit einer Mischung von Salz und Eis umgebenen Bade beinahe bis auf Null abgekühlt; das Glasgefäss wurde dann in das Metallgefäss *B* (l. c.) gestellt, das mit der oben beschriebenen Kältemischung aus Eis und Alaun umgeben war, und das Wasser sanft gerührt, bis es sich auf — 0·6⁰ oder — 0·7⁰ abgekühlt hatte. Sodann wurde ein kleines Stück reinen Eises in das Wasser geworfen, was sofort eine Ausscheidung von Eis in der ganzen Flüssigkeit bewirkte. Das Rühren während der Eisbildung geschah durch eine sehr sanfte Bewegung des Rührers, was bei dem von mir angewandten Rührer vollständig ausreichte. Es wurde so eine Wärmeentwicklung in einem Grade, dass sie das Thermometer beeinflussen konnte, anstatt nur das Eis zu schmelzen, vermieden; man erkannte dies daran, dass, nachdem sich das Thermometer fest eingestellt hatte, ein weiteres längeres Rühren nichts ausmachte. So wurde experimentell eine verhältnismässig grosse und deswegen notwendigerweise unsichere Korrektion, eben die, um die Wirkung des Rührens aufzuheben, überflüssig gemacht. Das das Eis enthaltende Wasser blieb in dem Bade, bis das Thermometer zu einem Punkte stieg, wo es konstant blieb. Es dauerte vom Beginn der Eisausscheidung an ungefähr eine halbe Stunde, bis

die letzte Thermometerablesung gemacht wurde. Genau in derselben Weise wurde dann eine zweite Gefrierpunktsbestimmung des Wassers vorgenommen. Sobald man den Gefrierpunkt des Wassers an dem Thermometer kannte, an dem Ablesungen bis zu 0·0001° gemacht werden konnten, entfernte man das Gefäss mit Wasser aus dem Bade, liess das Eis schmelzen und pipettierte dann ein gemessenes Volum des Wassers ab. Ein gleiches Volum einer erst vor wenig Stunden hergestellten $^1/_2$-normalen Rohrzuckerlösung wurde hinzugegeben. Diese neue, verdünnte Zuckerlösung wurde dann tüchtig gerührt und ihr Gefrierpunkt genau in derselben Weise bestimmt, wie vorhin beim Wasser. Eine vollständige Bestimmung der durch die Zuckerlösung hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers erforderte 12 bis 16 Stunden. Daher konnte bei den angewandten Bedingungen täglich nur eine Bestimmung gemacht werden.

War der Gefrierpunkt einer Lösung einmal bestimmt, so wurde sie fortgegossen und jeden Morgen ein neues Volum Wasser genommen, sein Gefrierpunkt bestimmt, eine mehr oder weniger konzentrierte Zuckerlösung damit bereitet und dann der Gefrierpunkt der Lösung bestimmt, alles in der vorhin beschriebenen Weise. Die Vorsicht wurde getroffen, jedesmal die $^1/_2$-normale Zuckerlösung mit dem Wasser zu bereiten, dessen Gefrierpunkt am selben Tage bestimmt war.

Die Ergebnisse.

g in Liter	Normal	Gefundene Erniedrigung	g-Molekular-Erniedrigung
3·8875	0·01136	0·0251°	2·21
7·775	0·0227	0·0475	2·09
15·550	0·0455	0·0915	2·01
23·325	0·0682	0·1333	1·95
31·100	0·0909	0·1734	1·91.

Da diese Resultate niedriger sind, als die bei Anwendung einer kälteren Kältemischung erzielten, so sieht man, dass die Temperatur des Bades bei einer Substanz wie Rohrzucker von Wichtigkeit ist. Um die obigen Ergebnisse zu prüfen, wurde unter vollständig gleichen Bedingungen eine zweite Messungsreihe mit Rohrzuckerlösungen ausgeführt.

Resultate der zweiten Messungsreihe mit Rohrzucker.

3·8875	0·01136	0·0247°	2·174
7·7750	0·0227	0·0481	2·119
15·5500	0·0455	0·0919	2·02
23·3250	0·0682	0·1327	1·946
31·1000	0·0909	0·1737	1·911.

Beide Reihen stimmen befriedigend überein.

Bei diesen Bestimmungen wurde ein grosses Lösungsvolum (1100 ccm) benutzt, da so die Wirkung der Wärmeausstrahlung an der Aussenseite ebenso wie alle anderen schädlichen Einflüsse, die bei kleinerem Volumen eintreten, vermindert wurden.

Eine Kältemischung wurde angewendet, die nur wenige Zehntel-Grad kälter war, als der Gefrierpunkt der Lösung. Das Rühren geschah so sanft, dass aus dieser Quelle stammende Irrtümer keinen merklichen Umfang annehmen konnten, und doch lagen die gefundenen Molekularerniedrigungen weit über dem theoretischen Wert. Ich kann mir nicht denken, dass danach noch irgend jemand der Meinung ist, dass die Ursache der Differenz zwischen den experimentellen Resultaten und den theoretischen Werten in der Anwendung einer sehr kalten Kältemischung oder in dem Erwärmen der Lösung durch Rühren zu finden ist, oder darin, dass das Gleichgewicht in der Lösung nicht hergestellt war, in Anbetracht der vorhandenen Menge Eis und der Zeit, die man zur Herstellung des Gleichgewichts vergehen liess.

Es schien wünschenswert, die Wirkung einer Kältemischung von höherer Temperatur auf einen anderen Nichtelektrolyten wie Rohrzucker zu prüfen. Dazu wurde Äthylalkohol gewählt. Ich bereitete absoluten Alkohol, indem ich 95 % Alkohol mit Calciumoxyd behandelte, ihn destillierte und das Produkt mehrere Monate lang über entwässertem Kupfersulfat ($CuSO_4 . H_2O$) stehen liess. Aus einer normalen Äthylalkohollösung wurden kurz vor dem Gebrauch die verdünnteren Lösungen hergestellt. Die Bereitung der verdünnten Lösungen und die Bestimmungen wurden genau so wie beim Rohrzucker ausgeführt. Die Temperatur der Kältemischung war, gleichfalls wie beim Rohrzucker, nur wenige Zehntel-Grad niedriger als der Gefrierpunkt der alkoholischen Lösung.

Resultate mit Äthylalkohol.

$C_2H_6O = 46{\cdot}03$.

g in Liter	Normal	Gefundene Erniedrigung	g-Molekular-Erniedrigung
1·0461	0·0227	0·0476°	2·10
2·0923	0·0455	0·0911	2·00
3·1384	0·0682	0·1335	1·96
4·1845	0·0909	0·1745	1·92.

Ein Wechsel in der Kältemischung hat also ziemlich die gleiche Wirkung auf die Erniedrigung bei Äthylalkohol- wie bei Rohrzuckerlösungen.

Bei Äthylalkohol war die gefundene Molekularerniedrigung auch beträchtlich höher als die theoretische 1·87.

Vergleicht man die Resultate, die ich unter diesen neuen Bedingungen für Rohrzucker gefunden habe, mit denen, die Raoult[1]) für diese Verbindung erhalten hat, so sieht man, dass die beiden Reihen für die verdünnteren Lösungen gut übereinstimmen, während meine Ergebnisse für die konzentrierteren etwas niedriger sind. Seither hat Raoult mich freundlicherweise brieflich davon benachrichtigt, dass er seine Versuche mit Rohrzucker wiederholt hat, wobei er einen verbesserten Gefrierapparat[2]) benutzte, der die direkte Ausstrahlung von der Kältemischung auf den Thermometerkolben verhindert. Dies wurde durch Einschaltung eines Platinblechs erreicht, das zugleich als Rührer diente. Damit erzielte er Resultate, die mit den früher von ihm gefundenen[3]) gut übereinstimmen, was ihn in dem Glauben bestärkt, dass die Molekularerniedrigungen von Rohrzucker für verdünnte Lösungen grösser sind als die berechneten, und dass sie mit der Verdünnung zunehmen. Ich nehme mir die Freiheit, aus dem Brief dieser hervorragenden Autorität in Fragen dieser Art einige Zeilen anzuführen: „Pour conclure, je reste convaincu, que les abaissements moléculaires de l'alcool en dissolution aqueuse, comme ceux du sucre deviennent de plus en plus supérieures à la valeur normale à mesure que les liqueurs deviennent plus étendues." Und wer verdient in Bezug auf die Gefrierpunktsmethode gehört zu werden, wenn nicht Raoult, denn er war es, der zeigte, wie die Methode gehandhabt werden musste, um wissenschaftlich interessante und wichtige Resultate bei den Molekulargewichtsbestimmungen zu liefern. Es ist kaum überflüssig, die Aufmerksamkeit wieder und mit Nachdruck auf die Wichtigkeit der Raoultschen Arbeit auf diesem Gebiete zu lenken. In der That ist sie fundamental, und alles, was seitdem geschehen ist, steht entweder in ausgesprochener theoretischer Beziehung dazu oder besteht hauptsächlich in der Auswahl besserer Apparate und genauerer Methoden zur Ausführung der Messungen.

In den obigen Tabellen habe ich die Messungsresultate über die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers bei den Lösungen zweier Nichtelektrolyte gegeben. Die Versuche wurden nicht mit grösseren Verdünnungen als 0·01-normal ausgeführt, da in dem Fall die experimentellen Fehler selbstverständlich grösser sind; für die angewandten Verdünnungen wurden aber Molekularerniedrigungen gefunden, die sehr merklich über

[1]) Diese Zeitschr. 9, 343.

[2]) Revue scientifique: 15. Sept. 1894.

[3]) Diese Zeitschr. 9, 343.

dem theoretischen Wert liegen. Die angewandte Methode scheint experimentell die Irrtümer zu vermeiden, die in einem zu kalten Bade oder in zu heftigem Rühren ihren Grund haben oder darin, dass das Gleichgewicht in der Lösung noch nicht hergestellt war, und doch wurden Werte erzielt, die der Theorie nach zu hoch sind. So liegt die Sache. Im Lichte dieser neuen Arbeit sehe ich keine genügende Rechtfertigung für den Schluss, dass Nichtelektrolyte bei grosser Verdünnung der Gleichung $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ genügen. Dass die konzentrierteren Lösungen befriedigend übereinstimmen, ist von anderen gezeigt und von mir bestätigt[1]). Mir scheint es nicht von vornherein unmöglich, dass für sehr verdünnte Lösungen solch ein Widerspruch existieren könnte. Denken wir nur an die verdünnten Gase. Das Gesetz von Gay-Lussac ist als angenäherter Ausdruck der Wahrheit allgemein angenommen, und doch haben Ramsay und Baly[2]) kürzlich gezeigt, dass es für sehr verdünnte Gase nicht Stich hält. Der Ausdehnungskoëffizient für verdünnte Gase ist nicht konstant, sondern ist bald grösser bald kleiner als der normale. Um dies zu kennzeichnen, gebe ich einige ihrer Resultate:

Wasserstoff.		Sauerstoff.		Stickstoff.	
Druck	Ausdehnungskoëffizient	Druck	Ausdehnungskoëffizient	Druck	Ausdehnungskoëffizient
3·47 mm	$\frac{1}{273}-\frac{1}{274}$	5·1 mm	$\frac{1}{261}$	5·3 mm	$\frac{1}{304}$
0·096 „	$\frac{1}{297}$	1·4 „	$\frac{1}{233}$	0·8 „	$\frac{1}{331}$
0·077 „	$\frac{1}{300{\cdot}5}$	0·07 „	$\frac{1}{240}$	0·6 „	$\frac{1}{355}-\frac{1}{377}$.

Wenn so die verdünnten Gase nicht dem Ausdehnungsgesetz unterworfen sind, dem die konzentrierteren genügen, könnte es da nicht auch sein, dass die verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten nicht dem Gesetz über die Gefrierpunktserniedrigung gehorchen, das für die konzentrierteren Lösungen derselben Stoffe gilt? Diese Analogie scheint mir wenigstens annehmbar, denn dank van't Hoff wissen wir, dass die Lösungen ein den Gasen sehr ähnliches Verhalten zeigen. Wie dies auch liegen mag, so glaube ich jedenfalls, dass die Frage durch direkte Experimente festgestellt werden muss und nicht durch Einführung zweifelhafter Korrektionen, die, auf die experimentellen Resultate angewendet, Werte ergeben, die annähernd den berechneten gleichkommen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 653; Phil. Mag. **36**, 494 (1893).
[2]) Phil. Mag. **38**, 301 (1894).

Der von Wildermann[1]) in Bezug auf den Gebrauch meines Thermometers hervorgehobene Punkt, dass nämlich bei Ausscheidung des Eises sich eine Kapsel um den Thermometerkolben festsetzen sollte, schien mir einer wiederholten Prüfung wert. Ich konnte mir kaum denken, dass dieses möglich wäre, da ich bei meinen früheren Versuchen darauf geachtet hatte; doch stellte ich mit Wasser, mit verdünnten und mit konzentrierten Lösungen Versuche an, die diesen Punkt besonders ins Auge fassten. Das Resultat war, wie auch andere gleich mir sich überzeugt haben, dass unter keiner Bedingung sich irgend eine Spur von Eis an den Thermometerkolben setzte. Entfernte man das Thermometer sehr schnell aus dem Bade, so kamen einige schneeähnliche Flocken mit, doch sassen diese nicht an dem Kolben fest, sondern flossen zugleich mit der dem Kolben anhaftenden Flüssigkeit fort. Es muss daher nachdrücklichst betont werden, dass diese Annahme Wildermanns, soweit sie das Arbeiten mit meinem Thermometer betrifft, an den experimentellen Thatsachen absolut keine Stütze findet[2]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 358.

[2]) In einer neuen Veröffentlichung (Phil. Mag. **40**, 120 (1895)) führt Wildermann an, Ostwald wäre der Meinung, meine Gefrierpunktsmethode bedürfte einer weiteren Entwicklung (in Wildermanns Händen), „da die mit dieser Methode für Nichtelektrolyte erhaltenen Resultate nicht mit den fundamentalen Sätzen der modernen Lösungstheorie übereinstimmen.“

Für einen Schüler dieses grossen Lehrers ist es schwer zu fassen, dass er Resultate nach einer Theorie beurteilen sollte, da er sich damit doch auf einen Standpunkt stellen würde, der der Theorie den Vorrang vor den experimentellen Daten, auf welche sie sich doch gründet und durch welche sie erprobt wird, einräumen würde.

Wie mir scheint, wäre es daher der Gewohnheit in wissenschaftlichen Kreisen nach angemessen gewesen, Dr. Wildermann hätte Ostwald die Gelegenheit gelassen, seine Kritik selbst anzubringen, die, wäre sie aus erster Hand erschienen, sich von dem Bericht aus zweiter Hand sicher dadurch unterschieden hätte, dass sie die Begründung, auf der sie beruht, angeführt hätte.

Chemical Laboratory (John Hopkins University), Juni 1895.

Ein neues Refraktometer.

Universalapparat für refraktometrische und spektrometrische Untersuchungen.

Von

Dr. C. Pulfrich.

(Mitteilung der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Im Prinzip beruht der Apparat[1]) auf der Anwendung eines 90°igen Prismas aus stark brechendem Glase, dessen eine, horizontal und nach oben gelegte Fläche mit dem zu untersuchenden Objekt (siehe unten) in Berührung gebracht wird, und durch dessen zweite (vertikalstehende) Fläche die Grenzlinie des streifend in das Objekt einfallenden Lichtes beobachtet wird. Aus dem mittels Fernrohr und Teilkreis gemessenen Winkel (i), unter dem der Grenzstrahl die Vertikalfläche des Prismas verlässt (siehe Fig. 1 und Fig. 2), und dem bekannten Index (N) des Prismas erhält man nach der Formel $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$ (am bequemsten mittels einer Tabelle) direkt den Brechungsindex (n) der untersuchten Substanz für das benutzte Licht der Natriumflamme.

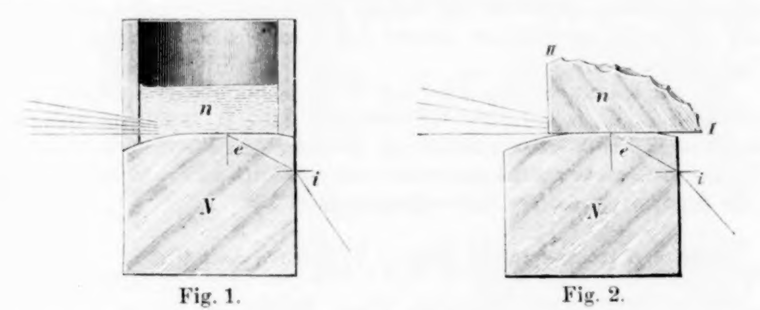


Fig. 1. Fig. 2.

Zur Aufnahme von Flüssigkeiten dient eine auf das Prisma gekittete Glasröhre (Fig. 1); streifender Eintritt über die Kittstelle hinweg.

---

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Methode und des Apparates findet sich in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1888, S. 47; ferner in der Schrift: „Das Totalreflektometer und das Refraktometer für Chemiker etc." von C. Pulfrich, Leipzig 1890, sowie in verschiedenen chemischen Lehrbüchern und Zeitschriften.

Feste Körper (Fig. 2) werden mit zwei nahezu senkrecht zu einander stehenden Flächen I und II versehen, von denen die eine (I) gut plan poliert sein muss, während die Fläche II nur so weit anpoliert zu sein braucht, dass Licht einfallen kann. Die Methode stellt keine bestimmte Anforderungen an die Grösse der Fläche II. Es können Objekte von beliebiger Dicke bis zur Deckglasdicke (0.15 mm) herunter untersucht werden. Dagegen muss die Kante, in der die beiden Flächen I und II zusammenstossen, vollkommen intakt sein, eine Anforderung, der in einfachster Weise dadurch Rechnung getragen werden kann, dass man das Anschleifen der Fläche II gleichzeitig an zwei Objekten vornimmt, die man vorher mit der Fläche I aneinander gekittet hat. — Zwischen Objekt- und Prismenfläche kommt eine dünne Flüssigkeitsschicht (Index $\mathfrak{N} > n$).

Nach Le Blanc (Diese Zeitschr. 1892, S. 433) kann das Refraktometer auch zu Messungen an pulverisierten festen Körpern (Gläsern etc.) benutzt werden (Einbettung des Pulvers in eine Flüssigkeit von gleicher Brechung).

Die vom Verfasser bewirkte Neukonstruktion seines Apparates gewährt der ursprünglich nur auf die Bestimmung der Lichtbrechung (n_D) von Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur gerichteten Methode eine ganz erheblich weitergehende, fast alle refraktometrischen und spektrometrischen Untersuchungen umfassende Anwendbarkeit, nämlich:

1. zur Bestimmung der Brechung (n_D) und der Dispersion (Differenz der Indizes für die Fraunhofer'schen Linien C, D, F und G') durchsichtiger, flüssiger und fester (einfach und doppelt brechender) Körper;
2. zur Untersuchung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen, bezw. von solchen Körpern, die erst bei höherer Temperatur flüssig werden;
3. zur Bestimmung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede von solchen festen bezw. flüssigen Körpern, die sich in ihrem optischen Verhalten nur wenig voneinander unterscheiden (Verwendung des Apparates als Differenzrefraktometer).

Die Konstruktion sämtlicher, diesen Zwecken dienenden Hilfsvorrichtungen ist unter dem Gesichtspunkte grösstmöglicher Einfachheit des Beobachtungs- und des Rechenverfahrens erfolgt. Demzufolge befinden sich die sämtlichen Apparatteile dauernd in ein für allemal richtig justierter Lage und sind daher jederzeit fertig für den Gebrauch. Die Berechnung der Dispersionsgrössen und der übrigen Differenzwerte aus den Daten der direkten Beobachtung geschieht, in ganz analoger

Weise wie bisher die Ermittelung von n_D, ohne jede logarithmische Rechnung, allein unter Benutzung geeigneter Tabellen.

Hinsichtlich der Genauigkeit entspricht der Apparat den Anforderungen, die man im allgemeinen an spektrometrische Messungen zu stellen gewohnt ist: Messung genau bis auf 1 Einheit der 4ten Dezimale für den Brechungsindex (wie bei dem früheren einfachen Apparat), bis auf 1—2 Einheiten der 5ten Dezimale für die Dispersion und bis auf ebensoviel für alle übrigen Differenzmessungen.

In Betreff der Verwendung des Apparates zu den unter 2. angegebenen Zwecken wurde in erster Linie darauf Wert gelegt, dass der diesen Zwecken dienende Heizapparat der Anforderung gerecht werde, die man im Interesse der Zuverlässigkeit der Messung an einen solchen Heizapparat stellen muss, der Anforderung nämlich, dass Flüssigkeit und Prisma beliebig lange auf konstanter Temperatur erhalten werden kann.

Die Hilfsvorrichtungen selbst bestehen (siehe Fig. 3):

1. in einer neuen Beleuchtungsvorrichtung, durch welche die Anwendung des Natriumlichtes und des Lichtes Geisslerscher (*H*)-Röhren, sowie ein schneller Wechsel der beiden Lichtarten ermöglicht wird, und in einer den Zwecken einer rationellen Dispersionsbestimmung Rechnung tragenden Mikrometervorrichtung[1]).

Beleuchtung mit Natriumlicht mit Hilfe des Reflexionsprismas *N*, auf dessen eine Fläche eine Sammellinse aufgekittet ist. Aufstellung der Flamme hinter dem Apparat, dem Reflexionsprisma *N* gegenüber (nicht wie früher auf der linken Seite des Apparates).

Beleuchtung mit *H*-Licht mittels Geisslerscher Röhre (*Q*) und Kondensor (*P*), welch letzterer die vom Querschnitt der Röhre ausgehenden Strahlen in einem reellen vergrösserten Bilde des Querschnitts auf dem Refraktometerprisma vereinigt. *P* ist zum Zwecke der Feinregulierung der Beleuchtung mittels *c* in der Höhe verstellbar. In den oberen Teil des Strahlenkegels zwischen Kondensor und Prisma kann eine an dem Kondensor angebrachte Klappblende (an dem in Fig. 3 abgebildeten Instrument noch nicht vorhanden) eingeschaltet und damit zum Zwecke der Vereitelung der gegenseitigen Übereinanderlagerung der Farbenstreifen des *H*-Spektrums (besonders wichtig für die Beobachtung der Grenzlinie der violetten Linie *G'*) jeder einzelne Streifen nach Belieben auf eine schmale Zone in unmittelbarer Nähe der Grenzlinie eingeengt werden.

Schneller Wechsel beider Lichtarten durch eine kleine Ortsver-

---

[1]) Pulfrich, Über Dispersionsbestimmung nach der Totalreflexionsmethode mittels mikrometrischer Messung: Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1893, S. 267.

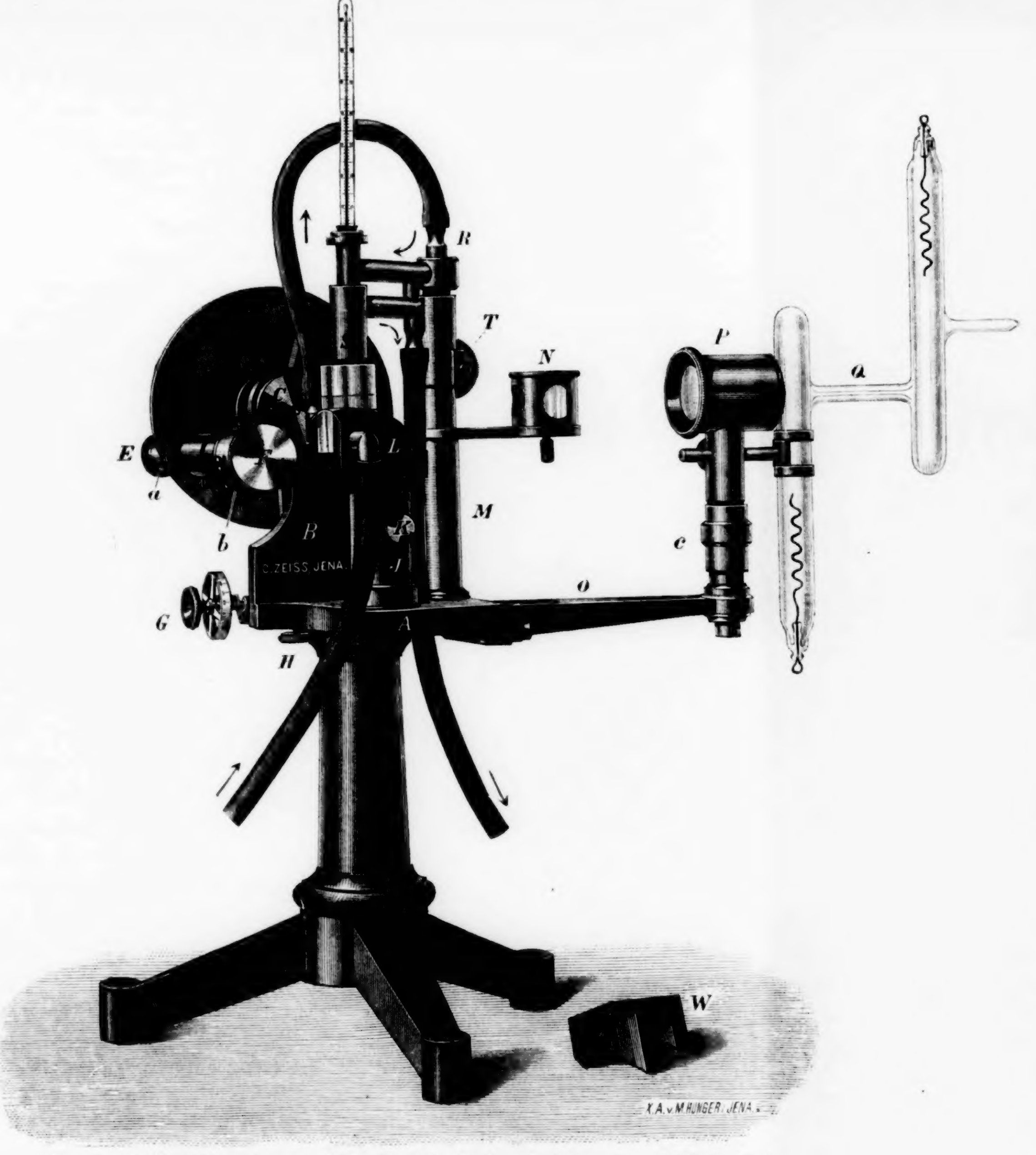


Fig. 3. Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion, $^1/_3$ natürl. Grösse).

än
sit

Me
Di
M
ke

te
ge
de
Fi
W
ar
w

S
W
fü
D
d
d
g

I
b
i

s
r
a
d
M
l
c
r
T

änderung des Prismas N (Drehung des Trägers, auf dem das Prisma sitzt, um die Säule M als Drehungsaxe).

Die Mikrometervorrichtung besteht aus der Axialklemme (H), der Messschraube (G) mit geteiltem Index, Trommel und Trommelteilung. Direkte Ablesung des Winkelabstandes der Grenzlinie in Graden und Minuten, letztere bis auf 0.1′ genau, gegenüber einer Ablesungsgenauigkeit am Teilkreis bis auf 1′.

2. in einer neuen, eigenartigen Heizeinrichtung, welche bei grösstmöglicher Einfachheit der Handhabung eine vollkommen sichere Untersuchung von Flüssigkeiten bis zu 100° und darüber gewährleistet.

Die Erwärmung geschieht mittelbar entweder durch einen konstant temperierten Warmwasserstrom, der auf dem in Fig. 3 durch Pfeile angedeuteten Wege durch den Apparat hindurch geleitet wird, oder durch den Dampf siedenden Wassers bezw. anderer siedender Flüssigkeiten. Für viele Fälle genügt die Verwendung eines etwas erhöht aufgestellten Wasserreservoirs. Im übrigen ist die Benutzung einer eigens für derartige Zwecke konstruierten Vorrichtung zur Erzeugung eines Warmwasserstromes zu empfehlen.

Das Prisma nimmt an der Erwärmung teil. Dasselbe ist auf 3 Seiten von einer Hohlkörperfassung (L) umgeben, durch welche der Warmwasserstrom zuerst hindurch fliesst, bevor er in den oberen speziell für die Erwärmung der Flüssigkeit bestimmten Heizkörper gelangt. — Die Berücksichtigung der Änderung der Lichtbrechung des Glasprismas durch die Erwärmung geschieht durch Korrektionswerte, die in besonderen Tabellen untergebracht sind und ohne weiteres in Anrechnung gebracht werden können.

Die Erwärmung der Flüssigkeit erfolgt im Inneren der Glasröhre. Hierzu dient ein silbernes Gefäss (S), welches an der Säule M angebracht ist und mittels Zahn und Trieb (T) in die Höhe gehoben, bezw. in die Flüssigkeit hinein getaucht werden kann.

Die innere Einrichtung des Heizkörpers S ist aus Fig. 4 zu ersehen. Das im Inneren von S befindliche, nahezu bis auf den Boden reichende, unten offene Rohr bewirkt, dass der Warmwasserstrom dicht an der Bodenplatte von S vorbei fliesst. Da ferner die Annäherung der Bodenplatte von S an die Prismenfläche bis auf Bruchteile eines Millimeters bewirkt werden kann, ohne dass die Beobachtung der Grenzlinie nachteilig beeinflusst wird, so ist ersichtlich, dass in dieser Anordnung von vornherein eine gewisse Bürgschaft dafür geboten ist, dass man die vom Thermometer angezeigte Temperatur als identisch mit der Temperatur der Flüssigkeit ansehen darf.

Zum Schutz der Flüssigkeit gegen Wärmeverlust durch Strahlung dient ein Holzstück (*W* in Fig. 3) mit cylindrischer Durchbohrung und Fensterchen für den Lichteintritt. Dasselbe wird einfach über die Glasröhre gestülpt. In gleicher Weise bei Beobachtungen bei Zimmertemperatur (eventuell Benutzung des Wasserleitungswassers) angewandt, verhindert der Schutzmantel den Einfluss einseitiger Erwärmung der Flüssigkeit durch die Umgebung. Ausserdem wirkt das Holzstück noch als Schutzvorrichtung gegen falsches Licht.

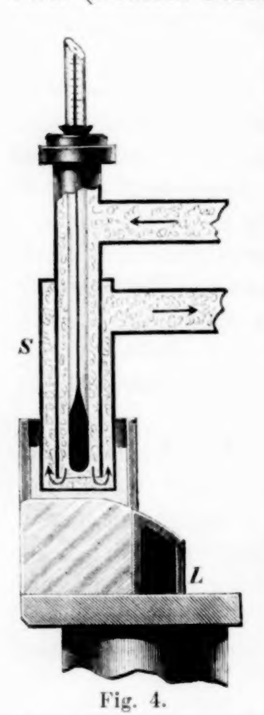


Fig. 4.

Der Erhitzungsapparat kann dauernd mit dem Refraktometer verbunden bleiben. Nach dem Gebrauch wird der mit *S* verbundene Teil des Erhitzungsapparates um *M* als Drehungsaxe einfach zur Seite geschlagen.

3. in einem neuen, auf Vorschlag von Herrn Prof. Ostwald konstruierten Flüssigkeitsgefäss, durch welches die gleichzeitige Untersuchung von zwei Flüssigkeiten und die direkte Bestimmung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede möglich gemacht wird.

Der genannte Vorschlag geht dahin, durch die Mitte der Glasröhre, parallel zur Ebene des Teilkreises eine Scheidewand aus schwarzem Glase zu legen, durch welche der frühere Hohlraum in zwei vollkommen voneinander getrennte Hohlräume geteilt wird, von denen der eine die Normalflüssigkeit (Lösungsmittel etc.), der andere die mit jener zu vergleichende Flüssigkeit (Lösung) aufnehmen soll. Infolge dieser Anordnung ist sowohl der Einfluss der Temperatur auf die Messung vollständig beseitigt (Vermeidung einseitiger Erwärmung des Gefässes durch eine vor der Flamme aufgestellte Glasplatte) als auch die Messung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede zweier Flüssigkeiten reduziert auf die mikrometrische Ausmessung des Winkelabstandes je zweier im Gesichtsfeld des Fernrohrs gleichzeitig auftretenden Grenzlinien.

Für Differenzmessungen an festen Körpern bedarf es eines besonderen Prismas nicht. Die beiden miteinander zu vergleichenden Objekte werden in ebener Trennungsfläche miteinander verkittet und dann wie ein einziges Präparat behandelt, wobei nur zu berücksichtigen ist, dass die beiden anzuschleifenden Flächen I und II (vergleiche oben Fig. 2) wenigstens angenähert senkrecht zur Trennungsebene beider Objekte gelegen sein müssen.

Die Differenzmessung wird in beiden Fällen erleichtert durch eine vor dem Objektiv angebrachte Blendvorrichtung, mit deren Hilfe abwechselnd die rechte oder linke Hälfte des Objektivs verdeckt werden kann (siehe unten unter *B*).

In Bezug auf die Verwendung des Apparates innerhalb der bisherigen Grenzen seiner Anwendbarbeit (Bestimmung von n_D) ist die Anordnung des Apparates im wesentlichen dieselbe geblieben wie früher.

Als neu sind in dieser Hinsicht nur anzusehen, abgesehen von der veränderten Stellung der Natriumflamme:

A. eine dauernd mit dem Okular des Fernrohrs verbundene Hilfsvorrichtung, durch welche ein schnelles und bequemes Auffinden der Nullpunktslage des Fernrohrs (Prüfung der Stellung des Nonius zum Teilkreise) möglich gemacht ist.

Dieselbe beruht auf der Anwendung eines kleinen Reflexionsprismas (*p* in Fig. 5), welches zwischen Okular und Fadenkreuz so angebracht ist, dass es einen Teil der unter ca. 45° (statt 90°) geneigt zu einander gestellten Fäden bedeckt, den grösseren Teil des Gesichtsfeldes aber und namentlich den Durchschnittspunkt des Fadenkreuzes für die direkte Beobachtung und Einstellung der Grenzlinien vollständig frei lässt. Beleuchtung durch eine rechts vom Beobachter, dem Fensterchen *a* (siehe Figur 3) gegenüber, aufgestellte Lichtquelle. Das Aufsuchen des Reflexbildes der beiden Fäden ist hier geknüpft an das Aufsuchen des sehr leicht auffindbaren, hellen Reflexbildes (*p′*) der vom Prisma *p* beleuchteten Öffnung.

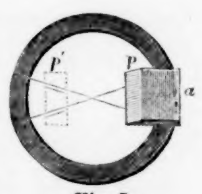


Fig. 5.

B. eine vor der Mitte des Objektivs befindliche Blende mit elliptischer Öffnung, welche dazu bestimmt ist, alles störende, von der Facette der oberen Prismenfläche ausgehende Nebenlicht wegzufangen.

Durch Drehen der Verschlussplatte an dem Objektivende *F* des Fernrohrs kann diese und jede der beiden oben (unter 3) genannten Blendöffnungen vor die Mitte des Objektivs gebracht werden. Ebenso kann das Objektiv geschlossen und damit einer Verstaubung oder sonstigen Gefährdung des Objektivs vorgebeugt werden.

Ueber das Verdünnungsgesetz bei Salzen.

Von

J. H. van't Hoff.

Die von Rudolphi gefundene Beziehung zwischen molekularer Leitfähigkeit und Konzentration:

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{v}},$$

welche sich bei Salzen und stark dissociierten Säuren statt Ostwalds Ausdruck:

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) v}$$

geltend macht, hat wohl bei manchen die Frage erregt nach der physikalischen Bedeutung der betreffenden Beziehung, falls dieselbe nicht als rein empirisch aufzufassen ist. Diesbezüglich möchte ich, ohne den Wert von Rudolphis Resultat im geringsten zu verkleinern, bemerken, dass Rudolphis Funktion mit einer kleinen Abänderung, die sich im allgemeinen den Thatsachen noch etwas besser anschliesst, wenigstens einen sehr einfachen Inhalt bekommt.

Dieser einfache Inhalt tritt hervor, falls in Ostwalds Ausdruck berücksichtigt wird, dass

$$\frac{\lambda_v}{v\lambda_\infty} \text{ die Konzentration der Ionen } (C_j),$$

$$\frac{1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}}{v} \text{ die Konzentration des unzersetzten Salzes } (C_s)$$

ist, wodurch der Inhalt von Ostwalds Ausdruck bekanntlich auf

$$\frac{C_j^2}{C_s} = \text{konst.}$$

hinauskommt.

Wird nun Rudolphis Beziehung umgeändert auf:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{v}} = k, \text{ also konst.} = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{3}}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{2} v},$$

so entspricht das:

$$\frac{C_j^3}{C_s^2} = \text{konst.}$$

Wiewohl nun die physikalische Bedeutung hiervon zur Zeit noch unklar ist, so wäre doch hiermit vielleicht einerseits ein einfacherer Ausdruck, andererseits ein etwas besserer Anschluss an die Thatsachen gewonnen. Es fällt ja in Rudolphis Konstanten auf, wie er auch selber bemerkt, dass sie im allgemeinen (in 90 von den 117 Tabellen) etwas ansteigen, was Rudolphi, wie auch möglich, den zu kleinen Grenzwerten der Leitfähigkeit zuschreibt. Jedoch wird dies Ansteigen auch durch obige Abänderung verringert oder weggenommen.

An den Tabellen für Silbernitrat sei dies zunächst nachgewiesen:

1. $T = 25^\circ$.

v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	k_R	k_H
16	0·8283	1	1·11
32	0·8748	1·08	1·16
64	0·8993	0·96	1·06
128	0·9262	1·03	1·07
256	0·9467	1·05	1·08
512	0·9619	1·07	1·09

2. $T = 40^\circ$.

v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	k_R	k_H
16	0·8322	1·03	1.13
32	0·8831	1·18	1·25
64	0·9045	1·07	1·13
128	0·9278	1·05	1·10
256	0·9523	1·19	1·22
512	0·9647	1·27	1·19

3. $T = 60^\circ$.

v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	k_R	k_H
16	0·8411	1·11	1·21
32	0·8806	1·15	1·22
64	0·9094	1·14	1·20
128	0·9335	1·16	1·20
256	0·9522	1·16	1·21
512	0·9643	1·15	1·17

4. $T = 30^\circ$.

v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	k_R	k_H
16	0·8267	0·99	1·08
32	0·8777	1·12	1·19
64	0·9004	1·02	1·07

$v = 128$	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}9259$	$k_R = 1{\cdot}02$	$k_H = 1{\cdot}06$
256	0·9484	1·09	1·12
512	0·9652	1·19	1·20

5. $T = 50^\circ$.

16	0·8383	1·09	1·19
32	0·8859	1·22	1·29
64	0·9093	1·14	1·19
128	0·9276	1·06	1·09
256	0·9548	1·27	1·29
512	0·9647	1·17	1·19

Die mittleren Abweichungen vom Mittelwert sind resp.:

	Rudolphi	van't Hoff
25°	0·032	0·03
40	0·082	0·05
60	0·013	0·012
30	0·062	0·025
50	0·062	0·056

sie zeigen sich regelmässig bei der einfachen Formel um etwas kleiner.

Die Umrechnung sämtlicher zweiioniger Körper folgt nachstehend, mit Angabe der mittleren Abweichungen (A):

25°.

v	HCl		ClO_4H		HBr		HJ		$HSCN$		ClO_3H	
2	4·36	4·66	4·54	4·84	5·55	5·86	5·4	5·71	4·74	5·04	4·47	4·79
4	4·45	4·67	4·83	5·05	6·34	6·57	5·84	6·07	4·81	5·03	4·28	4·5
8	5·13	5·29	5·19	5·35	6·38	6·55	5·73	5·9	4·75	4·91	4·11	4·27
16	5·13	5·24	5·48	5·6	6·82	6·94	6·32	6·44	4·94	5·06	4·23	4·35
A	0·36	0·35	0·32	0·26	0·36	0·31	0·26	0·23	0·07	0·05		

	BrO_3H		KFl		NaO_3Cl		$C_{10}H_7SO_3Na$		$C_9H_{11}SO_3Na$			
32	1·37	1·45	1·63	1·71	1·47	1·55	1·05	1·13	1·08	1·13	4·41	4·49
64	1·38	1·44	1·72	1·78	1·59	1·65	1·07	1·13	0·97	1·02	4·47	4·53
128	1·58	1·62	1·95	1·99	1·77	1·81	1·33	1·37	1·34	1·38		
A	0·09	0·08	0·12	0·11	0·11	0·09	0·12	0·11	0·12	0·14	0·12	0·12

	$C_6H_5SO_3Li$		$C_{10}H_7SO_3Li$		ClO_4Na		$NaBr$		NaJ		AsO_3Na	
32	1·07	1·14	0·96	1·03	1·45	1·53	1·43	1·51	1·24	1·32	0·62	0·69
64	1·11	1·16	1·14	1·2	1·53	1·59	1·42	1·48	1·28	1·34	0·64	0·69
128	1·36	1·4	1·25	1·29	1·66	1·7	1·56	1·6	1·38	1·42	0·69	0·73
A	0·12	0·11	0·1	0·1	0·08	0·06	0·06	0·05	0·05	0·04	0·03	0·02

25°.

v	$C_9H_{11}SO_3K$		$C_6H_4NO_2SO_3K$		CH_3SO_4Na		$C_3H_7SO_4Na$		$C_6H_5SO_3Na$	
32	1·39	1·47	1·5	1·58	1·41	1·49	1·12	1·19	1·12	1·2
64	1·57	1·63	1·62	1·68	1·5	1·56	1·12	1·18	1·16	1·22
128	1·68	1·72	1·76	1·8	1·69	1·73	1·14	1·18	1·38	1·42
A	0·1	0·09	0·09	0·08	0·1	0·09	0·09	0·04	0·11	0·09

v	HCl_{18}		HCl_{50}		HCl_{80}		HCl_{100}		KCl_{18}		$KCl_{50\cdot3}$		KCl_{82}		$KCl_{99\cdot4}$	
1											1·81	2·11	1·64	1·96	1·53	1·84
2	4·11	4·41	3·81	4·1	3·96	4·26	3·84	4·13	2·22	2·49	1·74	1·99	1·59	1·84	1·58	1·83
4	4·63	4·87	3·91	4·13	4·13	4·35	3·98	4·2	2·03	2·23	1·61	1·8	1·54	1·73	1·6	1·79
8	4·28	4·43	3·76	3·92	4·01	4·17	3·77	3·93	1·95	2·1	1·55	1·69	1·53	1·67	1·62	1·76
16	4·6	4·72	3·81	3·93	4·29	4·41	3·76	3·88	1·83	1·94	1·67	1·78	1·49	1·59	1·81	1·92
32	5·21	5·29	3·99	4·07	4·88	4·96	4·26	4·34	1·79	1·87	1·53	1·61	1·46	1·54	1·82	1·9
64									1·66	1·72	1·58	1·65	1·9	1·96	1·72	1·78
128									1·85	1·89						
A	0·29	0·27	0·08	0·08	0·26	0·2	0·15	0·15	0·14	0·21	0·08	0·15	0·1	0·14	0·1	0·05

v	NO_3K_{18}		$NO_3K_{50\cdot3}$		NO_3K_{82}		$NO_3K_{99\cdot8}$		SO_4Mg_{18}		$SO_4Mg_{50\cdot3}$		SO_4Mg_{82}		$SO_4Mg_{99\cdot3}$	
2	1·39	1·63	1·1	1·32	1·02	1·23	1·04	1·23					0·054	0·11	0·051	0·105
4	1·48	1·67	1·14	1·31	1·13	1·31	1·01	1·18	0·096	0·162	0·073	0·13	0·059	0·11	0·058	0·108
8	1·54	1·68	1·17	1·3	1·32	1·46	1·04	1·17	0·1	0·156	0·08	0·131	0·06	0·104	0·059	0·102
16	1·61	1·72	1·16	1·26	1·15	1·25	1·09	1·19	0·103	0·151	0·078	0·12	0·065	0·103	0·06	0·097
32	1·74	1·82	1·2	1·28	1·15	1·23	1·17	1·25	0·111	0·151	0·08	0·116	0·066	0·099	0·065	0·097
64	1·82	1·88	1·4	1·46	1·11	1·22	1·18	1·24	0·124	0·158	0·091	0·121	0·079	0·108	0·07	0·097
A	0·13	0·08	0·07	0·04	0·06	0·06	0·06	0·03	0·009	0·004	0·005	0·006	0·006	0·004	0·004	0·004

v	KBr_{18}		$KBr_{50\cdot3}$		KBr_{82}		$KBr_{99\cdot4}$		$NaCl_{18}$		$NaCl_{50\cdot1}$		$NaCl_{82}$		$NaCl_{90\cdot5}$	
1			1·9	2·23	1·57	1·89	1·64	1·96	1·57	1·88	1·32	1·62	1·18	1·47	1·18	1·47
2	2·17	2·44	1·73	1·98	1·48	1·72	1·56	1·8	1·62	1·87	1·39	1·63	1·2	1·43	1·25	1·48
4	2·35	2·55	1·59	1·78	1·39	1·57	1·65	1·84	1·54	1·71	1·34	1·52	1·29	1·47	1·33	1·51
8	2·13	2·28	1·55	1·69	1·35	1·49	1·69	1·83	1·46	1·6	1·31	1·45	1·33	1·5	1·28	1·42
16	2·27	2·38	1·38	1·48	1·32	1·42	1·6	1·71	1·3	1·4	1·23	1·33	1·78	1·89	1·19	1·29
32	2·33	2·41	1·3	1·38	1·22	1·3	1·57	1·65	1·35	1·43	1·36	1·42	1·83	1·91	1·18	1·23
64	2·66	2·72	1·3	1·35	1·27	1·33	1·78	1·84	1·32	1·38	1·36	1·46	2·01	2·07	1·17	1·23
128	2·5	2·54	1·64	1·68	1·14	1·18			1·6	1·64	1·52	1·56	2·97	3·01		
256					1·58	1·61										
A	0·14	0·11	0·17	0·23	0·12	0·18	0·05	0·07	0·11	0·16	0·05	0·08	0·45	0·38	0·05	0·1

v	ClO_3K_{18}		$ClO_3K_{50\cdot8}$		ClO_3K_{83}		$ClO_3K_{99\cdot4}$		NO_3Na_{18}		$NO_3Na_{50\cdot8}$		NO_3Na_{82}		$NO_3Na_{99\cdot4}$	
1											1·11	1·39			0·83	1·11
2									1·44	1·68	1·19	1·42	0·92	1·13	0·83	1·03
4	1·5	1·68	1·29	1·47	1·01	1·18	0·86	1·02	1·41	1·59	1·25	1·43	0·97	1·14	0·9	1·06
8	1·4	1·54	1·33	1·47	1·01	1·14	0·93	1·06	1·48	1·62	1·27	1·41	1	1·13	0·9	1·02
16	1·42	1·54	1·38	1·48	1·04	1·14	0·88	0·98	1·63	1·74	1·28	1·38	1·08	1·18	0·91	1·01
32	1·42	1·5	1·36	1·44	1	1·07	0·84	0·91	1·69	1·77	1·44	1·52	1	1·07	0·88	1
64	1·52	1·58	1·4	1·46	1·03	1·08	0·99	1·06	1·74	1·8			1	1·05		
A	0·05	0·05	0·03	0·01	0·01	0·04	0·05	0·05	0·14	0·07	0·07	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03

18°.

v	$LiCl$		JK		$^1/_2\,MgSO_4$		$^1/_2\,ZnSO_4$		$^1/_2\,CuSO_4$	
1	0·97	1·24							0·047	0·098
2	1·05	1·27			0·071	0·127			0·048	0·093
10	1·04	1·16	2·01	2·14	0·082	0·122	0·062	0·097	0·056	0·09
20	0·98	1·07	2·03	2·13	0·081	0·114	0·067	0·098	0·055	0·083
33·3	0·95	1·02	1·92	2	0·085	0·114	0·071	0·098		
100	0·88	0·92	1·98	2·03			0·083	0·103		
166·7			2·14	2·18						
A	0·04	0·11	0·06	0·06	0·004	0·005	0·006	0·002	0·004	0·004

v	KCl		$KClO_3$		KNO_3		$NaCl$		$NaNO_3$		NH_4Cl		$K_2C_2H_3O_2$	
1							1·42	1·73					1·07	1·35
2			1·19	1·43			1·46	1·7	1·41	1·63			1·24	1·47
10	1·68	1·81	1·15	1·27	1·57	1·7	1·42	1·55	1·37	1·5	1·55	1·68	1·3	1·43
20	1·61	1·71	1·19	1·28	1·42	1·52	1·35	1·44	1·4	1·5	1·56	1·66	1·3	1·39
33·3	1·59	1·67	1·23	1·31	1·93	2·01	1·33	1·41	1·4	1·48	1·52	1·6	1·27	1·35
100	1·54	1·58	1·21	1·26	1·43	1·48	1·39	1·44	1·24	1·29	1·47	1·52	1·19	1·24
166·7	1·56	1·6	1·18	1·21	2·09	2·13	1·41	1·45	1·25	1·29	1·47	1·51	1·25	1·29
500	1·61	1·63	1·09	1·11	1·46	1·48	1·5	1·52	1·23	1·25	1·46	1·48	1·32	1·34
1000	1·54	1·56	1·03	1·05	1·47	1·5	1·61	1·63	1·25	1·26	1·47	1·49	1·18	1·2
1667	1·61	1·62	1·06	1·07	1·81	1·82			1·21	1·22	1·6	1·61	1·11	1·12
5000			1·04	1·05	2·12	2·13	1·26	1·27	1·5	1·51	1·53	1·54		
10000	1·5	1·51											1·03	1·03
16667	1·86	1·86											0·9	0·91
50000									1·45	1·45				
A	0·06	0·08	0·06	0·1	0·26	0·24	0·07	0·11	0·09	0·12	0·04	0·06	0·1	0·13

In den 71 zusammengestellten Fällen tritt also bei 39 ein besserer Anschluss, bei 13 ein gleich guter Anschluss auf. Noch etwas günstiger gestaltet sich dies, falls berücksichtigt wird, dass meine Konstanten etwas höher sind und also die prozentuale Abweichung auch in den 13 sonst gleichen Ergebnissen eine kleinere wird. Ob diese Besserung jedoch nur von etwas zu kleinen Grenzwerten der Leitfähigkeit herrührt, mag dahingestellt sein.

Stühlingen, Oktober 1895.

Die
Ueberwindung des wissenschaftlichen Materialismus.

Vortrag,
gehalten in der dritten öffentlichen Sitzung der Naturforscher-Versammlung in Lübeck, am 20. September 1895.

Von

W. Ostwald.

Es ist zu allen Zeiten darüber geklagt worden, dass über die wichtigsten und grundlegendsten Fragen der Menschheit so wenig Einigkeit herrsche. Nur in unseren Tagen ist bezüglich einer der grössten dieser Fragen die Klage verstummt; wenn auch noch mancherlei Widersprüche vorhanden sind, so darf doch behauptet werden, dass selten zu irgend einer Zeit eine so verhältnismässig grosse Übereinstimmung in Bezug auf die Auffassung der äusseren Erscheinungswelt bestanden hat, wie gerade in unserem naturwissenschaftlichen Jahrhundert. Vom Mathematiker bis zum praktischen Arzt wird jeder naturwissenschaftlich denkende Mensch auf die Frage, wie er sich die Welt „im Inneren" gestaltet denkt, seine Ansicht dahin zusammenfassen, dass die Dinge sich aus bewegten Atomen zusammensetzen, und dass diese Atome und die zwischen ihnen wirkenden Kräfte die letzten Realitäten seien, aus denen die einzelnen Erscheinungen bestehen. In hundertfältigen Wiederholungen kann man den Satz hören und lesen, dass für die physische Welt kein anderes Verständnis gefunden werden kann, als indem man sie auf „Mechanik der Atome" zurückführt; Materie und Bewegung erscheinen als die letzten Begriffe, auf welche die Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen bezogen werden muss. Man kann diese Auffassung den wissenschaftlichen Materialismus nennen.

Es ist meine Absicht, meine Überzeugung dahin auszusprechen, dass diese so allgemein angenommene Auffassung unhaltbar ist; dass die mechanistische Weltansicht den Zweck nicht erfüllt, für den sie ausgebildet worden ist; dass sie mit unzweifelhaften und allgemein bekannten und anerkannten Wahrheiten in Widerspruch tritt. Der Schluss, der hieraus zu ziehen

ist, kann keinem Zweifel unterliegen: die wissenschaftlich unhaltbare Anschauung muss aufgegeben und womöglich durch eine andere und bessere ersetzt werden. Die naturgemäss hier aufzuwerfende Frage, ob solch eine andere und bessere Anschauung vorhanden ist, glaube ich bejahen zu sollen. Was ich Ihnen zu sagen habe, hochgeehrte Versammlung, wird sich demnach regelrecht in zwei Teile sondern lassen, den zerstörenden und den aufbauenden. Auch in diesem Falle ist Zerstören leichter als Aufbauen, und die Unzulänglichkeit der üblichen mechanistischen Ansicht wird leichter nachzuweisen sein, als die Zulänglichkeit der neuen, die ich als die energetische bezeichnen möchte. Wenn ich aber alsbald betone, dass diese neue Auffassung bereits auf dem ruhiger Erwägung und rücksichtsloser Prüfung so besonders günstigen Gebiete der experimentellen Wissenschaften sich zu bewähren Gelegenheit gehabt hat, so wird dies, wenn auch nicht die Überzeugung von ihrer Richtigkeit, so doch die Anerkennung ihres Anspruches auf Beachtung begründen können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, wenn ich von vornherein betone, dass es sich heute für mich ausschliesslich um eine naturwissenschaftliche Erörterung handelt. Ich sehe grundsätzlich und unbedingt ab von allen Schlüssen, welche aus diesem Ergebnis für andere, ethische und religiöse, Angelegenheiten gezogen werden können. Ich thue dies nicht, weil ich die Bedeutung solcher Schlüsse missachte, sondern weil mein Ergebnis unabhängig von solchen Erwägungen, rein auf dem Boden der exakten Wissenschaft gewonnen worden ist. Auch für die Bearbeitung dieses Bodens gilt das Wort, dass, wer die Hand an den Pflug legt und schauet zurück, für dieses Reich nicht geschaffen ist. Keinem zu Leid oder zu Liebe ist der Naturforscher verpflichtet, zu sagen, was er gefunden hat, und wir dürfen der Kraft der Wahrheit vertrauen, dass ehrliches Suchen nach ihr uns vielleicht vorübergehend, nie aber dauernd vom rechten Wege entfernen kann.

Ich verkenne nicht, dass mein Unternehmen mich in Widerspruch setzt mit der Ansicht von Männern, die Grosses in der Wissenschaft geleistet haben, und zu denen wir alle bewundernd emporschauen. Mögen Sie es mir nicht als Überhebung auslegen, wenn ich mich in einer so wichtigen Sache mit ihnen in Widerspruch setze. Sie werden es auch nicht Überhebung nennen, wenn der Matrose, der den Dienst im Mastkorbe hat, durch den Ruf „Brandung vorn“ den Weg des grossen Schiffes ablenkt, auf welchem er nur ein geringes dienendes Glied ist. Er hat die Pflicht, zu melden, was er sieht, und er würde dieser Pflicht entgegen handeln, wenn er es unterliesse. In solchem Sinne ist es eine

Pflicht, deren ich mich heute entledige. Ist doch keiner von Ihnen gehalten, seinen wissenschaftlichen Kurs bloss auf meinen Ruf „Brandung vorn“ zu ändern; jeder von Ihnen mag prüfen, ob es Wirklichkeit ist, was mir vor Augen steht, oder ob mich ein Scheinbild täuscht. Da ich aber glaube, dass die besondere Art wissenschaftlicher Beschäftigung, die mein Beruf ist, mich augenblicklich gewisse Erscheinungen deutlicher erkennen lässt, als sie sich von anderen Gesichtspunkten darstellen, so müsste ich es als ein Unrecht betrachten, wenn ich aus äusseren Gründen ungesagt liesse, was ich gesehen habe.

Um uns in der Unendlichkeit der Erscheinungswelt zurechtzufinden, bedienen wir uns immer und überall der gleichen wissenschaftlichen Methode. Wir stellen das Ähnliche zum Ähnlichen und suchen in der Mannigfaltigkeit das Gemeinsame. Auf diese Art wird die stufenweise Bewältigung der Unendlichkeit unserer Erscheinungswelt bewerkstelligt, und es entstehen in aufeinanderfolgender Entwicklung für diesen Zweck immer wirksamere Mittel der Zusammenfassung. Von dem blossen Verzeichnis gelangen wir zu dem System, von diesem zum Naturgesetz, und dessen umfassendste Form verdichtet sich in den Allgemeinbegriff. Wir nehmen wahr, dass die Erscheinungen der thatsächlichen Welt, so unbegrenzt ihre Mannigfaltigkeit auch ist, doch nur ganz bestimmte und ausgezeichnete Einzelfälle der formell denkbaren Möglichkeiten darstellen. In der Bestimmung der wirklichen Fälle aus den möglichen besteht die Bedeutung der Naturgesetze, und die Gestalt, auf die sich alle zurückführen lassen, ist die Ermittelung einer Invariante, einer Grösse, die unveränderlich bleibt, wenn auch alle übrigen Bestimmungsstücke innerhalb der möglichen und durch das Gesetz ausgesprochenen Grenzen sich ändern. So sehen wir, dass die geschichtliche Entwicklung der wissenschaftlichen Anschauungen sich immer an die Entdeckung und Herausarbeitung solcher Invarianten knüpft; in ihnen veranschaulichen sich die Meilensteine des Erkenntnisweges, den die Menschheit gegangen ist.

Eine solche Invariante von allgemeiner Bedeutung wurde in dem Begriff der Masse gefunden. Diese liefert nicht nur die Konstanten der astronomischen Gesetze, sondern sie erweist sich nicht minder unveränderlich bei den einschneidendsten Änderungen, denen wir die Objekte der Aussenwelt unterziehen können, den chemischen Vorgängen. Dadurch ergab sich dieser Begriff als in hohem Masse geeignet, zum Mittelpunkte der naturwissenschaftlichen Gesetzmässigkeit gemacht zu werden. Freilich war er an sich zu arm an Inhalt, um zur Darstellung

der mannigfaltigen Erscheinungen dienen zu können, und musste deshalb entsprechend erweitert werden. Dies geschah, indem man mit jenem einfach mechanischen Begriffe die Reihe von Eigenschaften, die erfahrungsmässig mit der Masseneigenschaft verbunden sind und ihr proportional gehen, zusammenfliessen liess. So entstand der Begriff der Materie, in welchen man alles sammelte, was sinnfällig mit der Masse verbunden war und mit ihr zusammenblieb, wie das Gewicht, die Raumerfüllung, die chemischen Eigenschaften etc., und das physikalische Gesetz von der Erhaltung der Masse ging in das metaphysische Axiom von der Erhaltung der Materie über.

Es ist wichtig, einzusehen, dass mit dieser Erweiterung eine Menge hypothetischer Elemente in den ursprünglich ganz hypothesenfreien Begriff aufgenommen wurde. Insbesondere musste im Lichte dieser Anschauung der chemische Vorgang entgegen dem Augenscheine so aufgefasst werden, dass keineswegs die von der chemischen Änderung betroffene Materie verschwindet und an ihre Stelle neue mit neuen Eigenschaften tritt. Vielmehr verlangte die Ansicht die Annahme, dass, wenn auch beispielsweise alle sinnfälligen Eigenschaften des Eisens und des Sauerstoffs im Eisenoxyde verschwunden waren, Eisen und Sauerstoff in dem entstandenen Stoffe nichtsdestoweniger vorhanden seien und nur eben andere Eigenschaften angenommen hätten. Wir sind jetzt an eine solche Auffassung so gewöhnt, dass es uns schwer fällt, ihre Sonderbarkeit, ja Absurdität zu empfinden. Wenn wir uns aber überlegen, dass alles, was wir von einem bestimmten Stoffe wissen, die Kenntnis seiner Eigenschaften ist, so sehen wir, dass die Behauptung, es sei ein bestimmter Stoff zwar noch vorhanden, hätte aber keine von seinen Eigenschaften mehr, von einem reinen Nonsens nicht sehr weit entfernt ist. Thatsächlich dient uns diese rein formelle Annahme nur dazu, die allgemeinen Thatsachen der chemischen Vorgänge, insbesondere die stöchiometrischen Massengesetze, mit dem willkürlichen Begriffe einer an sich unveränderlichen Materie zu vereinigen.

Aber auch mit dem so erweiterten Begriffe der Materie nebst den erforderlichen Nebenannahmen kann man die Gesamtheit der Erscheinungen nicht umfassen, nicht einmal im Anorganischen. Die Materie wird als etwas an sich ruhendes, unveränderliches gedacht; um mit diesem Begriffe die Darstellung der beständig sich verändernden Welt zu ermöglichen, muss er noch durch einen anderen, davon unabhängigen ergänzt werden, welcher diese Veränderlichkeit zum Ausdruck bringt. Ein solcher Begriff war auf das erfolgreichste von Galilei, dem Schöpfer der wissenschaftlichen Physik, ausgebildet worden: es war die Konzep-

tion der Kraft, der konstanten Bewegungsursache. Galilei hatte für die veränderlichen Erscheinungen des freien und abgeleiteten Falles eine hochwichtige Invariante entdeckt; durch den Ansatz der an sich beständigen Schwerkraft, deren Wirkungen sich unaufhörlich summieren, hatte er die vollständige Darstellung dieser Vorgänge ermöglicht. Und von welcher Tragweite dieser Begriff war, erwies sich dann durch Newton der mit seiner Idee, dass die gleiche Kraft als Funktion der Entfernung zwischen den Himmelskörpern wirksam sei, die Gesamtheit der sichtbaren Sternenwelt wissenschaftlich erobert hatte. Es war insbesondere dieser Fortschritt, welcher die Überzeugung erweckte, dass auf die gleiche Weise, wie die astronomischen, auch alle anderen physischen Erscheinungen sich durch die gleichen Hilfsmittel darstellen lassen müssten. Als dann vollends am Anfange unseres Jahrhunderts durch die Bemühungen einer Anzahl, insbesondere französischer, hervorragender Astronomen sich ergeben hatte, dass das Newtonsche Gravitationsgesetz nicht nur die Bewegungen der Himmelskörper in grossen Zügen darzustellen vermochte, sondern dazu noch die weit eingehendere Prüfung der zweiten Annäherung bestand, indem auch die kleinen Abweichungen von den typischen Bewegungsformen, die Störungen, sich mit gleicher Sicherheit und Genauigkeit aus dem gleichen Gesetz berechnen liessen, da musste das Zutrauen in die Ausgiebigkeit dieser Auffassung in ganz ausserordentlichem Masse gesteigert werden. Was lag näher, als die Erwartung, dass die Theorie, die in so vollkommener Weise die Bewegungen der grossen Weltkörper darzustellen vermocht hatte, auch das rechte, ja einzige Mittel sein müsse, um auch die Vorgänge in der kleinen Welt der Atome der wissenschaftlichen Herrschaft zu unterwerfen? So entstand die mechanistische Auffassung der Natur, nach welcher alle Erscheinungen, zunächst der unbelebten Natur, in letzter Instanz auf nichts, als die Bewegung von Atomen nach gleichen Gesetzen, wie sie für die Himmelskörper erkannt worden waren, zurückzuführen sind. Dass diese Auffassung von dem Gebiete des Anorganischen alsbald auf das der belebten Natur übertragen wurde, war eine notwendige Konsequenz, nachdem einmal erkannt worden war, dass die gleichen Gesetze, welche dort gelten, auch hier ihre unverbrüchlichen Rechte in Anspruch nehmen. Ihren klassischen Ausdruck fand diese Weltanschauung in der Laplaceschen Idee der „Weltformel“, mittels deren den mechanischen Gesetzen gemäss jedes vergangene und zukünftige Ereignis auf dem Wege strenger Analyse sollte abgeleitet werden können. Es sollte dazu ein Geist erforderlich sein, der zwar dem menschlichen weit überlegen, ihm aber doch wesensgleich und nicht grundsätzlich von ihm verschieden wäre.

Man bemerkt gewöhnlich nicht, in welch' ausserordentlich hohem Masse diese allgemein verbreitete Ansicht hypothetisch, ja metaphysisch ist; man ist im Gegenteil gewöhnt, sie als das Maximum von exakter Formulierung der thatsächlichen Verhältnisse anzusehen. Dem gegenüber muss betont werden, dass eine Bestätigung der aus dieser Theorie fliessenden Konsequenz, dass alle die nicht mechanischen Vorgänge, wie die der Wärme, der Strahlung, der Elektrizität, des Magnetismus, des Chemismus, thatsächlich mechanische seien, auch in keinem einzigen Falle erbracht worden ist. Es ist keinem einzigen dieser Fälle gelungen, die thatsächlichen Verhältnisse durch ein entsprechendes mechanisches System so darzustellen, dass kein Rest übrig blieb. Zwar für zahlreiche Einzelerscheinungen hat man mit mehr oder weniger Erfolg mechanische Bilder geben können; wenn man aber versucht hat, die Gesamtheit der auf einem Gebiete bekannten Thatsachen mittels eines solchen mechanischen Bildes vollständig darzustellen, so hat sich immer und ausnahmslos ergeben, dass an irgend einer Stelle zwischen dem wirklichen Verhalten der Erscheinungen und dem, welches das mechanische Bild erwarten liess, ein unlöslicher Widerspruch vorhanden war. Dieser Widerspruch kann lange verborgen bleiben; die Geschichte der Wissenschaft lehrt uns aber, dass er früher oder später unweigerlich zu Tage tritt, und das einzige, was man von solchen mechanischen Bildern oder Analogien, die man mechanische Theorien der fraglichen Erscheinungen zu nennen pflegt, mit völliger Sicherheit sagen kann, ist, dass sie jedenfalls einmal in die Brüche gehen werden.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für diese Verhältnisse bietet die Geschichte der optischen Theorien. So lange die gesamte Optik nicht mehr als die Erscheinungen der Spiegelung und Brechung umfasste, war ihre Darstellung durch das von Newton aufgestellte mechanische Schema möglich, nach welchem das Licht aus kleinen Teilchen bestehen sollte, die, von dem leuchtenden Körper geradlinig ausgeschleudert, nach den Gesetzen bewegter und vollkommen elastischer Massen sich verhielten. Dass eine andere mechanische Ansicht, die von Huygens und Euler vertretene Schwingungstheorie, in dieser Beziehung genau so viel leistete, konnte zwar gegen die Alleingültigkeit der ersten Ansicht misstrauisch machen, vermochte ihr aber die Herrschaft nicht zu rauben. Als dann die Erscheinungen der Interferenz und Polarisation entdeckt wurden, erwies sich das mechanische Bild Newtons als ganz ungeeignet, und das andere, die Schwingungstheorie, galt als erwiesen, da aus deren Voraussetzungen wenigstens die Hauptsachen der neuen Gebiete ableitbar waren.

Auch das Leben der Schwingungstheorie als einer mechanischen Theorie ist ein begrenztes gewesen, denn in unseren Tagen ist sie ohne Sang und Klang zu Grabe getragen und von der elektromagnetischen Lichttheorie abgelöst worden. Seziert man den Leichnam, so tritt die Todesursache deutlich zu tage: auch sie ist an ihren mechanischen Bestandteilen zu Grunde gegangen. Der hypothetische Äther, dem man die Aufgabe, zu schwingen, auferlegte, musste diese unter ganz besonders schwierigen Bedingungen erfüllen. Denn die Polarisationserscheinungen verlangten unbedingt, dass die Schwingungen transversale sein mussten; solche setzen aber einen starren Körper voraus, und die Rechnungen Lord Kelvins haben schliesslich ergeben, dass ein Medium mit solchen Eigenschaften, wie sie der Äther haben müsste, überhaupt nicht stabil ist, also, wie daraus unvermeidlich zu schliessen ist, keine physische Existenz haben kann. Wohl um der jetzt angenommenen elektromagnetischen Lichttheorie ein gleiches Schicksal zu ersparen, hat der unvergessliche Hertz, dem diese Theorie so viel verdankt, ausdrücklich darauf verzichtet, in ihr etwas anderes zu sehen, als ein System von sechs Differentialgleichungen. Dieser Schlusspunkt der Entwicklung spricht viel eindringlicher, als ich es irgend könnte, gegen die dauernde Erspriesslichkeit der früher eingehaltenen theoretischen Wege im mechanistischen Gebiete.

Aber jene Theorien sind doch so fruchtbar gewesen, höre ich sagen. Ja, sie sind es gewesen durch ihren Betrag an richtigen Bestandteilen, wie sie durch ihre falschen schädlich geworden sind. Welches aber die richtigen, und welches die falschen Bestandteile waren, hat sich erst durch lange und kostspielige Erfahrung herausstellen müssen.

Das Ergebnis unserer bisherigen Betrachtungen ist zunächst ein rein negatives: wir haben gelernt, wie es nicht zu machen ist, und es erscheint von geringem Nutzen, solche verneinende Resultate vorzuführen. Indessen dürfen wir schon hier einen Gewinn verzeichnen, der vielen von Ihnen nicht wertlos erscheinen wird. Wir finden auf unserem Wege die Möglichkeit, eine Ansicht kritisch zu beseitigen, welche ihrerzeit ein nicht geringes Aufsehen und vielen der Beteiligten eine grosse Sorge gemacht hat. Ich meine die weitbekannten Darlegungen, welche der berühmte Physiologe der Berliner Universität, Emil du Bois-Reymond, zuerst vor 23 Jahren gelegentlich der Leipziger Naturforscherversammlung und später in einigen weiteren, viel gelesenen Schriften bezüglich der Aussichten unserer zukünftigen Naturerkenntnis gemacht hat, und welche in dem viel kommentierten „ignorabimus“ gipfeln. In dem langen Streite, welcher sich an diese Rede geknüpft

hat, ist, soviel ich sehen kann, du Bois-Reymond allen Angriffen gegenüber sachlich der Sieger geblieben, denn alle seine Gegner sind von derselben Grundlage ausgegangen, aus der er sein ignorabimus folgerte, und seine Schlüsse stehen ebenso sicher da, wie jene Grundlage. Diese Grundlage, welche inzwischen von keinem in Frage gestellt worden war, ist die mechanistische Weltanschauung, die Annahme, dass die Auflösung der Erscheinungen in ein System bewegter Massenpunkte das letzte Ziel ist, welches die Naturerklärung erreichen könne. Fällt aber diese Grundlage, und wir haben gesehen, dass sie fallen muss, so fällt mit ihr auch das ignorabimus, und die Wissenschaft hat wieder freie Bahn.

Ich glaube nicht, hochgeehrte Versammlung, dass Sie dies Ergebnis mit Verwunderung aufnehmen werden; denn wenn ich nach meinen Erfahrungen urteilen soll, so hat kaum ein Naturforscher ernsthaft an das ignorabimus geglaubt, wenn man sich auch nicht veranschaulicht hat, in welchem Punkte das Unhaltbare jenes Schlusses gelegen hat. Wohl aber dürfte der Gewinn der negativen Kritik der mechanistischen Weltauffassung, der in der formellen Beseitigung jenes drohenden Gespenstes liegt, doch für manchen Denker, der der unentrinnbaren Logik der du Boisschen Beweisführung nichts entgegenzusetzen hatte, von einigem Wert sein.

Was hier der Anschaulichkeit wegen in Bezug auf jene besonderen Erörterungen dargelegt worden ist, gilt aber beträchtlich weiter: die Beseitigung der mechanistischen Weltkonstruktion trifft die Grundlage der gesamten materialistischen Weltauffassung, dies Wort im wissenschaftlichen Sinne genommen. Erscheint es als ein vergebliches, bei jedem einzelnen ernsthaften Versuche schliesslich gescheitertes Unternehmen, die bekannten physikalischen Erscheinungen mechanisch zu deuten, so ist der Schluss unabweisbar, dass dies um so weniger bei den unvergleichlich viel verwickelteren Erscheinungen des organischen Lebens gelingen kann. Die gleichen prinzipiellen Widersprüche machen sich auch hier geltend, und die Behauptung, alle Naturerscheinungen liessen sich in letzter Linie auf mechanische zurückführen, darf nicht einmal als eine brauchbare Arbeitshypothese bezeichnet werden: sie ist ein blosser Irrtum.

Am deutlichsten tritt dieser Irrtum gegenüber der folgenden Thatsache in die Erscheinung. Die mechanischen Gleichungen haben alle die Eigenschaft, dass sie die Vertauschung des Zeichens der Zeitgrösse gestatten. Das heisst, die theoretisch vollkommenen mechanischen Vorgänge können ebenso gut vorwärts, wie rückwärts verlaufen. In einer

rein mechanischen Welt gäbe es daher kein Früher oder Später im Sinne unserer Welt; es könnte der Baum wieder zum Reis und zum Samenkorn werden, der Schmetterling sich in die Raupe, der Greis in ein Kind verwandeln. Für die Thatsache, dass dies nicht stattfindet, hat die mechanistische Weltauffassung keine Erklärung und kann wegen der eben erwähnten Eigenschaft der mechanischen Gleichungen auch keine haben. Die thatsächliche Nichtumkehrbarkeit der wirklichen Naturerscheinungen beweist also das Vorhandensein von Vorgängen, welche durch mechanische Gleichungen nicht darstellbar sind, und damit ist das Urteil des wissenschaftlichen Materialismus gesprochen.

Wir müssen also, dies scheint sich mit vollkommener Gewissheit aus diesen Betrachtungen zu ergeben, endgültig auf die Hoffnung verzichten, uns die physische Welt durch Zurückführung der Erscheinungen auf eine Mechanik der Atome anschaulich zu deuten. Aber, höre ich hier sagen, wenn uns die Anschauung der bewegten Atome genommen wird, welches Mittel bleibt uns übrig, uns ein Bild der Wirklichkeit zu machen? Auf solche Frage möchte ich Ihnen zurufen: Du sollst Dir kein Bildnis oder irgend ein Gleichnis machen! Unsere Aufgabe ist nicht, die Welt in einem mehr oder weniger getrübten oder verkrümmten Spiegel zu sehen, sondern so unmittelbar, als es die Beschaffenheit unseres Geistes nur irgend erlauben will. Realitäten, aufweisbare und messbare Grössen miteinander in bestimmte Beziehung zu setzen, so dass, wenn die einen gegeben sind, die anderen gefolgert werden können, das ist die Aufgabe der Wissenschaft, und sie kann nicht durch die Unterlegung irgend eines hypothetischen Bildes, sondern nur durch den Nachweis gegenseitiger Abhängigkeitsbeziehungen messbarer Grössen gelöst werden.

Unzweifelhaft ist dieser Weg lang und mühsam, doch ist er der einzige zuverlässige. Aber wir brauchen ihn nicht mit bitterer Entsagung für unsere Person und in der Hoffnung zu gehen, dass er einmal unsere Enkelkinder auf die ersehnte Höhe führen wird. Nein, wir selbst sind die Glücklichen, und die hoffnungsvollste wissenschaftliche Gabe, die das scheidende Jahrhundert dem aufdämmernden reichen kann, ist der Ersatz der mechanistischen Weltanschauung durch die energetische.

Hochgeehrte Versammlung! Ich lege an dieser Stelle das grösste Gewicht darauf, zu betonen, dass es sich hier keineswegs um etwas unbedingt Neues, erst unseren Tagen Gegebenes handelt. Nein, ein halbes Jahrhundert lang befinden wir uns im Besitz, ohne uns dessen bewusst gewesen zu sein. Wenn irgendwo das Wort: „geheimnisvoll

offenbar“ zugetroffen hat, so ist es hier: täglich konnten wir es lesen, und wir verstanden es nicht.

Als vor nun 53 Jahren Julius Robert Mayer zuerst die Äquivalenz der verschiedenen Naturkräfte oder, wie wir heute sagen, der verschiedenen Energieformen entdeckte, hat er bereits einen wesentlichen Schritt in der entscheidenden Richtung gethan. Aber nach einem stets wiederkehrenden Gesetz im Denken der Allgemeinheit wird eine neue Erkenntnis nie so rein und ungetrübt aufgenommen, wie sie dargeboten wird. Der Empfänger, welcher den Fortschritt nicht innerlich erlebt, sondern von aussen entgegengenommen hat, strebt vor allem darnach, das Neue, so gut es geht, an das Vorhandene anzuschliessen. So wird der neue Gedanke gestört, und wenn auch nicht gerade verfälscht, so doch seiner besten Kraft beraubt. Ja, so wirksam ist diese Denkeigentümlichkeit, dass sie auch den Entdecker selbst nicht frei lässt; so hat Kopernikus’ gewaltige Geisteskraft zwar ausgereicht, Sonne und Erde in ihren Bewegungen die Plätze tauschen zu lassen, nicht aber, um auch die Bewegungen der anderen Wandersterne in ihrer Einfachheit aufzufassen; für diese behielt er die überkommene Theorie der Epicyklen bei. Ähnliches findet sich auch bei Mayer. So bestand, wie fast immer, die Arbeit der nächsten Generationen nicht darin, einfach die Ergebnisse der neuen Erkenntnis zu ernten, sondern vielmehr darin, die unwillkürlichen, nicht zur Sache gehörigen Zuthaten Stück für Stück wieder zu beseitigen, bis dann schliesslich der Grundgedanke in seiner ganzen schlichten Grösse erscheinen mochte.

Auch in unserem Falle lässt sich eine solche Entwicklung erkennen. Nachdem J. R. Mayer das Äquivalenzgesetz aufgestellt hatte, war sein Gedanke der äquivalenten Umwandelbarkeit der verschiedenen Energieformen in seiner Einfachheit zu fremdartig, um unmittelbar aufgenommen zu werden. Vielmehr haben die drei Forscher, denen wir bezüglich der Durchführung des Gesetzes am meisten zu Dank verpflichtet sind, haben Helmholtz, Clausius und William Thomson alle drei das Gesetz dahin „deuten“ zu müssen geglaubt, dass alle verschiedenen Energiearten im Grunde dasselbe, nämlich mechanische Energie seien. Auf diese Weise wurde das erzielt, was als das dringendste erschien: ein unmittelbarer Anschluss an die herrschende mechanistische Naturauffassung; eine entscheidende Seite des neuen Gedankens aber ging dabei verloren.

Es hat eines halben Jahrhunderts bedurft, um die Einsicht reifen zu lassen, dass diese hypothetische Zuthat zu dem Energiegesetz keine Vertiefung der Einsicht war, sondern ein Verzicht auf ihre bedeut-

samste Seite: ihre Freiheit von jeder willkürlichen Hypothese. Und auch nicht die Erkenntnis dieses methodischen Umstandes, sondern das schliessliche Misslingen aller Versuche, die übrigen Energieformen befriedigend mechanisch zu deuten, ist für den gegenwärtigen Fortschritt, soweit er zur Zeit überhaupt zur Geltung gelangt ist, der entscheidende Grund zum Aufgeben der mechanischen Deutung gewesen.

Sie werden aber ungeduldig sein, hochgeehrte Versammlung, zu erfahren, wie es denn möglich sein soll, mittels eines solchen abstrakten Begriffes, wie es die Energie ist, eine Weltanschauung zu gestalten, die an Klarheit und Anschaulichkeit mit der mechanischen verglichen werden kann. Die Antwort soll mir nicht schwer fallen. Was erfahren wir denn von der physischen Welt? Offenbar nur das, was uns unsere Sinneswerkzeuge davon zukommen lassen. Welches ist aber die Bedingung, damit eines dieser Werkzeuge sich bethätigt? Wir mögen die Sache wenden, wie wir wollen, wir finden nichts Gemeinsames, als das: Die Sinneswerkzeuge reagieren auf Energieunterschiede zwischen ihnen und der Umgebung. In einer Welt, deren Temperatur überall die unseres Körpers wäre, würden wir auf keine Weise etwas von der Wärme erfahren können, ebenso wie wir keinerlei Empfindung von dem konstanten Atmosphärendrucke haben, unter dem wir leben; erst wenn wir Räume anderen Druckes herstellen, gelangen wir zu seiner Kenntnis.

Gut; dies werden Sie zuzugeben bereit sein. Aber Sie werden nicht auf die Materie daneben verzichten wollen, denn die Energie muss doch einen Träger haben. Ich aber frage dagegen: warum? Wenn alles, was wir von der Aussenwelt erfahren, deren Energieverhältnisse sind, welchen Grund haben wir, in eben dieser Aussenwelt etwas anzunehmen, wovon wir nie etwas erfahren haben? Ja, man hat mir geantwortet, die Energie ist doch nur etwas Gedachtes, ein Abstraktum, während die Materie das Wirkliche ist! Ich erwidere: Umgekehrt! Die Materie ist ein Gedankending, das wir uns, ziemlich unvollkommen, konstruiert haben, um das Dauernde im Wechsel der Erscheinungen darzustellen. Nun wir zu begreifen anfangen, dass das Wirkliche, d. h. das, was auf uns wirkt, nur die Energie ist, haben wir zu prüfen, in welchem Verhältnis die beiden Begriffe stehen, und das Ergebnis ist unzweifelhaft, dass das Prädikat der Realität nur der Energie zugesprochen werden kann.

Diese entscheidende Seite der neuen Anschauung tritt vielleicht deutlicher hervor, wenn ich die hier vorliegende Begriffsbildung Ihnen in kürzestem geschichtlichen Abriss vorführe. Wir haben bereits ge-

sehen, dass der Fortschritt der Wissenschaft sich in der Auffindung immer allgemeinerer Invarianten kennzeichnet, und ich habe auch darauf hingewiesen, wie die erste dieser unveränderlichen Grössen, die Masse, sich zur Materie, d. h. der mit Volumen, Gewicht und chemischen Eigenschaften ausgestatteten Masse, erweitert hat. Doch war offenbar von vornherein dieser Begriff nicht genügend, um die Erscheinungen in ihrer unaufhörlichen Veränderlichkeit zu decken, und man fügte seit Galilei den der Kraft hinzu, um dieser Seite der Welt gerecht zu werden. Doch ging der Kraft die Eigenschaft der Unveränderlichkeit ab, und nachdem in der Mechanik in der lebendigen Kraft und der Arbeitsgrösse Funktionen entdeckt worden waren, welche sich als partielle Invarianten auswiesen, entdeckte Mayer in der Energie die allgemeinste Invariante, welche das ganze Gebiet der physischen Kräfte beherrscht.

Dieser geschichtlichen Entwicklung gemäss blieben Materie und Energie nebeneinander bestehen, und alles, was man von ihrem gegenseitigen Verhältnis zu sagen wusste, war, dass sie meist miteinander vorkommen, oder dass die Materie der Träger oder das Gefäss der Energie sei.

Sind denn nun aber Materie und Energie wirklich etwas voneinander Verschiedenes, wie etwa Körper und Seele? Oder ist nicht vielmehr das, was wir von der Materie wissen und aussagen, schon in dem Begriff der Energie enthalten, so dass wir mit dieser einen Grösse die Gesamtheit der Erscheinungen darstellen können? Nach meiner Überzeugung kann die Antwort nicht zweifelhaft sein. Was in dem Begriff der Materie steckt, ist erstens die Masse, d. h. die Kapazität für Bewegungsenergie, ferner die Raumerfüllung oder die Volumenergie, weiter das Gewicht oder die in der allgemeinen Schwere zu Tage tretende besondere Art von Lagenenergie, und endlich die chemischen Eigenschaften, d. h. die chemische Energie. Es handelt sich immer nur um Energie, und denken wir uns deren verschiedene Arten von der Materie fort, so bleibt nichts übrig, nicht einmal der Raum, den sie einnahm, denn auch dieser ist nur durch den Energieaufwand kenntlich, welchen es erfordert, um in ihn einzudringen. Somit ist die Materie nichts, als eine räumlich zusammengeordnete Gruppe verschiedener Energien, und alles, was wir von ihr aussagen wollen, sagen wir nur von diesen Energien aus.

Was ich hier darzulegen mich bemühe, ist so wichtig, dass Sie mir verzeihen werden, wenn ich der Sache noch von einer anderen Seite näher zu kommen suche. Gestatten Sie mir, hochgeehrte Versammlung,

dafür das drastischste Beispiel zu nehmen, das ich eben finden kann. Denken Sie sich, Sie bekämen einen Schlag mit einem Stocke! Was fühlen Sie dann, den Stock oder seine Energie? Die Antwort kann nur eine sein: die Energie. Denn der Stock ist das harmloseste Ding von der Welt, so lange er nicht geschwungen wird. Aber wir können uns auch an einem ruhenden Stocke stossen! Ganz richtig: was wir empfinden, sind, wie schon betont, Unterschiede der Energiezustände gegen unsere Sinnesapparate, und daher ist es gleichgültig, ob sich der Stock gegen uns oder wir uns gegen den Stock bewegen. Haben aber beide gleiche und gleichgerichtete Geschwindigkeit, so existiert der Stock für unser Gefühl nicht mehr, denn er kann nicht mit uns in Berührung kommen und einen Energieaustausch bewerkstelligen.

Diese Darlegungen zeigen, wie ich hoffe, dass in der That alles, was man bisher mit Hilfe der Begriffe Stoff und Kraft darzustellen vermochte, und noch viel mehr, sich mittels des Energiebegriffes darstellen lässt; es handelt sich nur um eine Übertragung von Eigenschaften und Gesetzen, die man jenen zugeschrieben hatte, auf diese. Ferner aber erlangen wir den sehr grossen Gewinn, dass die Widersprüche, welche jener Auffassungsweise anhafteten, und auf welche ich in dem ersten Teile meiner Darlegungen hingewiesen habe, hier nicht auftreten. Indem wir keinerlei Voraussetzung über den Zusammenhang der verschiedenen Energiearten unter einander machen, als den durch das Erhaltungsgesetz gegebenen, gewinnen wir die Freiheit, die verschiedenen Eigenschaften objektiv zu studieren, welche diesen verschiedenen Arten zukommen, und können dann durch die rationelle Betrachtung und Ordnung dieser Eigenschaften ein System der Energiearten aufstellen, welches uns genau die Ähnlichkeiten, wie die Unterschiede derselben erkennen lässt und uns daher wissenschaftlich viel weiter führt, als die Verwischung dieser Unterschiede durch die hypothetische Annahme ihrer „inneren“ Gleichheit es thun kann. Ein gutes Beispiel für das, was ich hier andeuten will, finden wir in der kinetischen Hypothese über den Gaszustand, die sich gegenwärtig noch einer ziemlich allgemeinen Anerkennung erfreut. Nach dieser entsteht der Druck eines Gases durch die Stösse seiner bewegten Teilchen. Nun ist ein Druck eine Grösse, welche keine räumliche Richtung besitzt: ein Gas drückt nach allen Richtungen gleich stark; ein Stoss rührt aber von einem bewegten Dinge her, und diese Bewegung besitzt eine bestimmte Richtung. Somit kann eine dieser Grössen gar nicht unmittelbar auf die andere zurückgeführt werden. Die kinetische Hypothese umgeht diese Schwierigkeit, indem sie künstlich die dem Stosse zukommende Richtungseigenschaft wieder hinausschafft durch die

Annahme, die Stösse erfolgten nach allen Richtungen gleichförmig ohne Unterschied. In diesem Falle gelingt die künstliche Anpassung der Eigenschaften der verschiedenen Energien; in anderen ist sie aber nicht vollkommen möglich. So sind z. B. die Faktoren der elektrischen Energie, die Spannung und die Elektrizitätsmenge, Grössen, welche ich polare zu nennen vorschlagen möchte; d. h. sie werden durch einen Zahlenwert nicht allein gekennzeichnet, sondern besitzen auch ein Zeichen, dergestalt, dass zwei gleiche Grössen entgegengesetzten Zeichens sich zu Null addieren und nicht zum doppelten Wert. In der Mechanik sind solche rein polare Grössen nicht bekannt: dies ist der Grund, warum es nicht gelingen will, eine auch nur einigermassen durchführbare mechanische Hypothese für die elektrischen Erscheinungen zu finden. Sollte sich eine mechanische Grösse mit Polaritätseigenschaften aufstellen lassen — was vielleicht nicht unmöglich und jedenfalls einer eingehenden Untersuchung wert ist —, so hätten wir auch das Material, um wenigstens einige Seiten der Elektrik mechanisch zu „veranschaulichen“. Freilich lässt sich auch hier mit Sicherheit sagen, dass es sich nur um einige Seiten handeln wird, und dass die ausnahmelose Unvollkommenheit aller mechanischen Hypothesen sich auch hier zeigen und die vollständige Durchführbarkeit des Bildes verhindern wird.

Wenn nun aber auch wirklich sich die Gesetze der Naturerscheinungen auf die Gesetze der entsprechenden Energiearten zurückführen lassen, welchen Vorteil haben wir davon? Zunächst den sehr erheblichen, dass eine hypothesenfreie Naturwissenschaft möglich wird. Wir fragen nicht mehr nach den Kräften, die wir nicht nachweisen können, zwischen den Atomen, die wir nicht beobachten können, sondern wir fragen, wenn wir einen Vorgang beurteilen wollen, nach der Art und Menge der aus- und eintretenden Energien. Diese können wir messen, und alles, was zu wissen nötig ist, lässt sich in dieser Gestalt ausdrücken. Welch ein enormer methodischer Vorzug dies ist, wird jedem klar werden, dessen wissenschaftliches Gewissen unter der unaufhörlichen Verquickung zwischen Thatsachen und Hypothesen gelitten hat, welche die gegenwärtige Physik und Chemie uns als rationelle Wissenschaft darbietet. Die Energetik ist der Weg, auf welchem die so vielfach missverstandene Forderung Kirchhoff's, die sogenannte Naturerklärung durch die Beschreibung der Erscheinungen zu ersetzen, ihrem richtigen Sinne nach erfüllt werden kann. Mit dieser Voraussetzungslosigkeit der energetischen Wissenschaft ist gleichzeitig eine methodische Einheitlichkeit verbunden, die, wie ohne Zögern gesagt werden darf, bisher noch nie erreicht war. Auf die philosophische Bedeutung dieses

einheitlichen Prinzips in der Auffassung der natürlichen Erscheinungen habe ich bereits hingewiesen; es liegt in der Natur der Sache, darf aber doch wohl auch noch besonders ausgesprochen werden, dass durch diese philosophische Vereinheitlichung auch ganz ungemein grosse Vorteile bezüglich des Lehrens und Verstehens der Wissenschaft sich ergeben. Um nur ein Beispiel anzuführen, so können wir behaupten, dass alle Gleichungen ohne Ausnahme, welche zwei oder mehr verschiedene Arten von Erscheinungen aufeinander beziehen, notwendig Gleichungen zwischen Energiegrössen sein müssen; andere sind überhaupt nicht möglich. Dies ist eine Folge davon, dass neben den Anschauungsformen Raum und Zeit die Energie die einzige Grösse ist, welche den verschiedenen Gebieten, und zwar allen ohne Ausnahme, gemeinsam ist: man kann also zwischen verschiedenen Gebieten überhaupt nichts anderes einander gleich setzen, als die in Frage kommenden Energiegrössen.

Ich muss mir leider versagen, hier darauf einzugehen, wie dadurch gleichzeitig eine Unzahl von Beziehungen, die zum Teil schon bekannt waren, zum Teil neu sind, unmittelbar hingeschrieben werden können, während man früher sie durch mehr oder weniger umständliche Rechnungen ableiten musste. Ebensowenig kann ich Ihnen die neuen Seiten auseinandersetzen, welche die schon früher, wenn auch nicht so vollständig, bekannten anderen Sätze der Thermodynamik, des ausgedehntesten Teils der Energetik, im Lichte der allgemeinen energetischen Betrachtungen gezeigt haben. Alle diese Dinge müssen ja so sein, wenn das, was ich Ihnen vorher über die Bedeutung der neuen Anschauungsweise gesagt habe, begründet gewesen sein soll. Hierauf brauche ich nicht wieder zurückzukommen.

Aber eine schliessliche Frage möchte ich aufzuwerfen nicht unterlassen. Wenn es einmal gelingt, eine bedeutende und fruchtbringende Wahrheit in ihrer ganzen schlichten Grösse zu erfassen, so ist man nur zu leicht geneigt, in ihrem Kreise auch gleich alles beschlossen zu sehen, was überhaupt in dem Gebiete in Frage kommt. Diesen Fehler sieht man täglich in der Wissenschaft begehen, und die Meinung, deren Bekämpfung ich die Hälfte der mir zugebilligten Zeit gewidmet hatte, ist ja gerade aus einem solchen Irrtume entstanden. Wir werden uns also alsbald zu fragen haben: Ist die Energie, so notwendig und nützlich sie auch zum Verständnis der Natur ist, auch zureichend für diesen Zweck? Oder giebt es Erscheinungen, welche durch die bisher bekannten Gesetze der Energie nicht vollständig dargestellt werden können?

Hochgeehrte Versammlung! Ich glaube der Verantwortlichkeit, die ich heute durch meine Darlegungen Ihnen gegenüber übernommen habe, nicht besser gerecht werden zu können, als wenn ich hervorhebe, dass diese Frage mit Nein zu beantworten ist. So immens die Vorzüge sind, welche die energetische Weltauffassung vor der mechanistischen oder materialistischen hat, so lassen sich schon jetzt, wie mir scheint, einige Punkte bezeichnen, welche durch die bekannten Hauptsätze der Energetik nicht gedeckt werden, und welche daher auf das Vorhandensein von Prinzipien hinweisen, die über diese hinausgehen. Die Energetik wird neben diesen neuen Sätzen bestehen bleiben. Nur wird sie künftig nicht, wie wir sie noch heute ansehen müssen, das umfassendste Prinzip für die Bewältigung der natürlichen Erscheinungen sein, sondern wird voraussichtlich als ein besonderer Fall noch allgemeinerer Verhältnisse erscheinen, von deren Form wir zur Zeit allerdings kaum eine Ahnung haben können.

Hochgeehrte Versammlung! Ich fürchte nicht, durch das, was ich eben gesagt habe, den Wert des geistigen Fortschrittes, von dem vorher die Rede war, herabgesetzt zu haben; ich meine, ich habe ihn etwas erhöht. Denn wieder einmal ist es uns entgegengetreten, dass die Wissenschaft nie und nirgends eine Grenze ihres Fortschrittes anerkennen kann und darf, und dass mitten unter den Kämpfen um einen neuen Besitz das Auge nicht blind dafür werden soll, dass hinter dem Boden, dessen Eroberung es eben gilt, noch weite Flächen sich dehnen, die später einmal auch genommen werden müssen. Der früheren Zeit mochte es hingehen, wenn der Staub und Rauch des Kampfes ihr den Blick in die engen Grenzen des Kampfplatzes gebannt hielt. Heute ist das nicht mehr gestattet; heute schiessen wir mit rauchlosem Pulver — oder sollten es wenigstens thun — und haben daher mit der Möglichkeit auch die Pflicht, nicht den Fehlern früherer Epochen zu verfallen.

Ableitung
der Induktionsgesetze auf energetischem Wege.

Von

H. Ebert, Kiel.

Auf keinem Gebiete haben mechanische Hypothesen und Bilder eine so grosse Bedeutung gewonnen als auf dem der magnetischen und elektrischen Erscheinungen. Der Schöpfer der neueren Elektrizitätslehre, Maxwell, war selbst sehr erfindungsreich in dieser Beziehung, seine Schüler und die grosse Zahl der Forscher, welche den eigentlichen Kern der Maxwellschen Theorie zu rekonstruieren suchten, haben die Zahl dieser Bilder erheblich vermehrt. Auch die älteren mit elektrischen und magnetischen Fluidis, fernewirkenden Zentren und Stromelementen operierenden Theorien darf man als solche mechanische Auffassungen bezeichnen. Dass eine so grosse Fülle oft auf ganz entgegengesetztem Boden stehender Darstellungen möglich ist, zeigt, dass sie alle überflüssige, in die Erscheinungen willkürlich hineingetragene Bestimmungsstücke enthalten. Man kann die genannten Theorien in zwei Gruppen teilen; bei der einen hat die elektrische Energie die Form der kinetischen, die magnetische die Form der Distanzenergie; bei der anderen umgekehrt die magnetische die kinetische, die elektrische die potentielle Form der mechanischen Energien.

Stellen wir uns auf den Standpunkt der Energetik, so vereinfacht sich von vornherein der ganze theoretische Apparat insofern, als derselbe jene Zurückführung nicht verlangt, ja verwirft. Wir betrachten die magnetische und elektrische Energie als in der Natur gegebene, durch die Erfahrung ihren Eigenschaften nach näher zu bestimmende Formen der Energie, welche selbständig neben den anderen Formen, z. B. denen der Mechanik, stehen. Es handelt sich dann aber weiter um die Frage, ob die drei Hauptsätze der Energetik imstande sind auch die Gleichungen der genannten Erscheinungsgebiete explizite ohne Zuhilfenahme besonderer Hypothesen oder Bilder zu geben. Auf die Möglichkeit einer solchen Ableitung habe ich schon früher hingewiesen[1]); die folgenden

[1]) Wied. Ann. **51**, 301 (1894).

Betrachtungen sind zum Teil aus einem Gespräche mit Herrn Professor Ostwald hervorgegangen. Wir können unsere Aufgabe als gelöst betrachten, wenn es gelungen ist die Induktionsgesetze, sowie das Gesetz der ponderomotorischen Kraft der elektromagnetischen Wirkungen abzuleiten, nicht allein wegen der grossen praktischen Bedeutung gerade dieser Gesetze, sondern weil sich alle Beziehungen der Elektrodynamik und des Elektromagnetismus umgekehrt aus ihnen ableiten lassen.

In gewissem Sinne kann man schon die Helmholtzsche Ableitung des Induktionsgesetzes eine energetische nennen; er sowie seine Nachfolger gingen aber immer von den elektromagnetischen Fernewirkungen (von „Strompotentialen") oder wie Maxwell von mechanischen Gleichungen aus. Wir wollen uns lediglich an die Form der in Betracht kommenden Energien halten. Zu diesem Zwecke haben wir den Ausdruck für die elektromagnetische Energie, welcher in den Tabellen der Energetik seither noch nicht aufgeführt wurde, aufzusuchen und seine Faktoren zu bestimmen. Wir legen Gewicht auf den Hinweis, dass dies völlig eindeutig und ohne Willkür möglich ist; sind jene Faktoren gefunden, so ergeben sich die genannten Gesetze fast von selbst.

Die elektromagnetische Energie. Jedes Raumelement eines Magnetfeldes besitzt einen gewissen Inhalt an einer spezifischen Energieform. Wir können diese Energie in andere Formen übergehen lassen, z. B. in mechanische Arbeit durch die ponderomotorischen Antriebe, welche Magnete oder Stromträger in einem Magnetfelde erfahren. Die Verteilung der Energie in dem Felde wird durch die Kraftlinien beschrieben, welche durch die Richtung und Dichte ihres Verlaufes zunächst die Bestimmungsstücke der magnetischen Kraft, mit Rücksicht auf die Polarisierbarkeit des Mediums aber auch die der Feldenergie bestimmen (Induktionslinien, Induktionsröhren, Einheitssolenoïde, Einheitszellen Maxwells).

Ein galvanischer Strom ist der Träger eines Magnetkraftliniensystems. Die Kraftlinien begleiten ihn in Form geschlossener konzentrischer Ringe, wovon wir uns durch Eisenfeilicht überzeugen. Die Erfahrung lehrt, dass mit der Stromstärke I die Zahl dieser Stromkraftlinien an jeder Stelle des Raumes proportional wächst (Biot-Savart). Biegen wir den Leiter zu einer Schleife, so schnüren wir eine gewisse Anzahl von Kraftlinien zu einem Bündel zusammen, welches durch das Innere der Schleife hindurchgeht. Die Zahl dieser Kraftlinien ist offenbar um so grösser, je stärker der Strom I ist und je grösser die Schleife ist; ferner hängt sie noch von der Durchlässigkeit des umgebenden

Mediums für magnetische Kraftlinien (Permeabilität) ab. Wie für jeden schleifenartigen Teil, so gilt gleiches auch für jeden geschlossenen Stromkreis; durch sein Inneres ziehen sich Kraftlinien hindurch, deren Zahl der Stromstärke I proportional ist, wenn sonst keine magnetischen Massen weiter vorhanden sind. Die Grösse I ist also sicher ein Faktor der magnetischen Feldenergie eines Stromes.

Ausser dem Strome können aber auch noch andere Systeme vorhanden sein, welche ihrerseits Kraftlinien durch die Öffnung der Stromschleife oder der ganzen Strombahn hindurchsenden, Dauermagnete, andere Ströme. Der gesamte Inhalt an magnetischer Eigenenergie, welchen die Strombahn umfasst, hängt also nicht nur von der eigenen Kraftlinienzahl, sondern auch noch von der Anzahl von Kraftlinien ab, welche die Strombahn aus fremden Feldern in sich aufnimmt, d. h. von der Gesamtzahl N, welche durch ihr Inneres hindurchgeht. Wie jede andere Energieform, so hängt auch die elektromagnetische Eigenenergie eines stationären geschlossenen linearen Stromes von zwei Faktoren ab: der Stromstärke I und der Gesamtzahl von Kraftlinien N, welche durch die Öffnung seines materiellen Trägers hindurchgeht. Wir wollen untersuchen, welcher von beiden der Intensitätsfaktor, welcher der Kapazitätsfaktor ist.

Der Intensitätsfaktor der elektromagnetischen Energie. Der Intensitätsfaktor einer Energie regelt das Eintreten eines bestimmten Geschehens in dem Gebiete der betreffenden Energieform, in den einfachsten Fällen den Übergang von Energie aus Orten höherer Intensität zu dem Orte niederer Intensität. Dieses Kriterium kann man hier nicht ohne weiteres in Anwendung bringen, denn man kann sich die hier zu betrachtende Energieform nicht wie die anderen, der Wärme, der Volumenenergie u. s. w. in räumlich begrenzte Gebiete eingeschlossen denken: Der Sitz der elektromagnetischen Feldenergie eines Stromes ist der gesamte (zweifach zusammenhängende) Aussenraum, welcher den Stromträger auf allen Seiten umgiebt. Zwei Energieträger dieser Art können daher überhaupt nicht anders in energetische Wechselwirkung treten, als dass das Energiefeld des einen das des anderen vollkommen durchdringt.

Doch giebt uns die Erfahrung leicht andere Fälle unmittelbar an die Hand, in denen uns das „Prinzip des Geschehens" nicht einen Augenblick darüber in Zweifel lässt, welche von den beiden genannten Grössen wir als Intensitätsfaktor anzusprechen haben.

Sehen wir von allen anderen Energieformen ab (was bei diesen Betrachtungen immer gestattet ist), und denken wir uns ein beliebig

ausgedehntes, im einfachsten Falle homogenes Magnetfeld und in ihm völlig gleichartige lange geradlinige Stromträger gegeben. (Durch Gleitschienen können wir uns diesen Fall nach bekannten Mustern mit beliebiger Annäherung leicht realisiert denken.) Die Kraftlinienzahl N, welche ein jeder Strom umschliesst, wird dabei sehr verschieden sein; ihr absoluter Wert ist uns in jedem Falle unbekannt. Werden alle Träger von derselben Stromstärke I durchflossen, so bewegen sie sich alle gleichförmig mit derselben Geschwindigkeit untereinander parallel fort. Für einen Intellekt, dessen Wahrnehmungsgebiet auf das räumliche Nebeneinander dieser Stromträger beschränkt ist, „geschieht nichts". Denn er müsste fremde Energien gleichzeitig vorhandener Vergleichsobjekte in den Kreis seiner Wahrnehmungen mit hineinziehen können, um das gleichzeitige Fortschreiten aller Objekte konstatieren zu können. Sowie aber irgend eine Stromstärke grösser oder kleiner wird als alle anderen, tritt etwas ein in dieser Welt des reinen elektromagnetischen Geschehens; denn die Erfahrung lehrt, dass jener Stromträger einen grösseren bezw. kleineren Bewegungsantrieb erfährt. Wird er mit einem beliebigen anderen Stromträger verbunden („gekoppelt")[1], so kann Energie übertragen werden. Nur wenn Stromstärkeunterschiede vorhanden sind, wird Energie übertragen; sie geht (in dem als positiv betrachteten Bewegungssinne) als positiver Betrag nur von dem Träger mit grösserem I zu einem mit kleinerem I über. Wäre es anders, so wäre ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruierbar, was unmöglich ist.

Die Stromintensität I ist also Intensitätsfaktor der elektromagnetischen Energie[2].

Der Kapazitätsfaktor der elektromagnetischen Energie. Noch unmittelbarer und unzweideutiger ergiebt sich die Kapazitätsgrösse unserer Energieform. Die Kraftlinienzahl N hat hier dieselben Eigenschaften wie die Kapazitäten aller anderen Energieformen. Sie ändert ihren Wert für ein spezielles Gebilde, wenn dasselbe Energie aufnimmt oder abgiebt, im ganzen Systeme aber ändert sich der Gesamtbetrag derselben

[1] „Koppelung" ist das einzige Mittel zur Energieübertragung, welches wir besitzen. Es liegt hier einer der von Ostwald hervorgehobenen interessanten Fälle vor, in denen Intensitätsunterschiede einer Energieform (elektromagnetische) unmittelbar Intensitätsunterschiede anderer Formen (hier der Volumenenergie der Verbindungen, welche wir zwischen die Stromträger eingefügt denken) auslösen.

[2] Die Stromstärke ist dabei als rein magnetische Grösse aufzufassen; wir messen sie etwa durch die halbe Feldstärke in der Entfernung 1 eines hinreichend langen geradlinigen Stückes der Leiterbahn.

nicht. Es war das Hauptergebnis der Untersuchungen Faradays, dass die Kraftlinien sich im Raume hin und her schieben und drängen, dass ihre Zahl an jedem Orte sich ändern kann, dass diese Zahl aber sich in einer Region des Feldes um ebenso viel vermehrt, wie sie sich in einer anderen vermindert, dass ihre Gesamtzahl konstant ist.

Die Kraftlinienzahl N durch eine Stromschleife oder einen Leiterkreis hindurch ist charakteristisch für den Besitzstand des betreffenden Gebildes an elektromagnetischer Energie. Es ist Maxwells „Induktionsfluss" durch die Leiterschleife oder deren „elektrokinetisches Moment". Ist nur ein einziger einfacher Stromkreis vorhanden, so ist $N = LI$, wo der Proportionalitätsfaktor L (Selbstinduktionskoëffizient) und damit N selbst von der geometrischen Beschaffenheit, Lage, Gestalt und Grösse des Leiterkreises und der Permeabilität des Mediums abhängt, in das er eingetaucht ist, alles Eigentümlichkeiten der Kapazitätsgrösse.

Sind zwei Stromkreise I_1 und I_2 vorhanden, so ist

$$N = L_1 I_1 + M_{12} I_2,$$

wo der Faktor M_{12} angiebt, wie viele Kraftlinien des zweiten Kreises vom ersten aufgenommen werden pro Einheit der Stromstärke I_2.

Die Kraftlinienzahl N ist also Kapazitätsfaktor der elektromagnetischen Energie.

Die elektromagnetische Eigenenergie eines Stromes. Da I die Intensitätsgrösse, N die Kapazitätsgrösse der elektromagnetischen Energie eines Stromes ist, so berechnet sich nach dem Satze der virtuellen Energien jeder Zuwachs dM an elektromagnetischer Eigenenergie des Systems zu

$$dM = I.dN. \tag{1}$$

Dies entspricht vollkommen der Änderung der Volumenenergie $p.dv$ eines Gases, dem Differential $T.dS$ (T absolute Temperatur, S Entropie) der Wärmeenergie, dem Zuwachs $v.dm$ (v Geschwindigkeit, m Moment) der kinetischen Energie oder dem Zuwachs $\varphi.d\mu$ (φ Newtonsches Potential, μ Masse) der Distanzenergie. Dass das Produkt $I.dN$ auch in den gewöhnlichen Masssystemen, z. B. dem elektrostatischen Systeme wirklich die Dimension einer Energie besitzt, ist für einen einfachen Stromkreis, für welchen $N = LI$ (L Koëffizient der Selbstinduktion) ist, leicht zu erkennen: dim $I = \text{cm}^{3/2}\,\text{gr}^{1/2}\,\text{sec}^{-2}$, dim $L = \text{cm}/(\text{cm sec}^{-1})^2$; also dim $N = \text{cm}^{1/2}\,\text{gr}^{1/2}$ und dim $I.dN = \text{cm}^2\,\text{gr sec}^{-2}$. Wie alle diese Grössen sich im energetischen Masssystem viel bequemer dimensionieren lassen, soll weiter unten gezeigt werden.

Wir leiten schon unmittelbar aus unserer Grundformel (1) einige bekannte wichtige weitere Formeln ab.

Ist nur ein einziger Strom und ausser ihm sonst kein feldbestimmendes Magnetsystem vorhanden, so ist N einfach proportional I, $N = L I$, der Proportionalitätsfaktor L hängt dann wie schon erwähnt nur von der Grösse, geometrischen Gestalt und der Beschaffenheit seiner Umgebung ab. Wir wollen an allen diesen Grössen nichts ändern; dann ist L konstant. Der Strom sammelt allein dadurch, dass er zu fliessen beginnt und ein magnetisches Feld rings um sich ausbildet, eine gewisse Menge elektromagnetischer Energie. Wächst er von 0 an bis zur Stärke I, so wird eine Gesamtenergie zur Herstellung des Stromfeldes verwendet, welche gleich

$$M = \int_{I=0}^{I=I} I . dN = \int_{I=0}^{I=I} I . L\, dI = {}^1/_2 L I^2 \tag{1a}$$

ist. Wir erhalten diese Energie zurück z. B. in Form von Wärme im Öffnungsfunken. Der Faktor L misst den als Feldenergie vorhandenen energetischen Besitzstand des Stromes. Die Erscheinung nennt man Selbstinduktion, L ist die für den Leiterkreis, namentlich bei nicht stationären Stromerscheinungen, so wichtige Konstante des sog. Selbst-Induktionskoëffizienten. Bei seiner Definition und Berechnung greift man meist noch auf die Fernewirkungen von Stromelementen der älteren Theorien zurück und spricht demgemäss von einem „Selbstpotentiale". Wir definieren diesen Koëffizienten durch das Verhältnis der doppelten Feldenergie zum Quadrate der Stromstärke. Erstere können wir, wenn wir sie mit der äquivalenten elektrischen Energie vergleichen (s. w. u.), am Wattmeter, letztere am Galvanometer messen. Sowohl die Definition wie die Messung des Selbstinduktionskoëffizienten gestaltet sich also sehr einfach, wenn wir von der Energie ausgehen.

Sind zwei Stromkreise mit den Stromstärken I_1 und I_2 und den Selbstinduktionskoëffizienten L_1 und L_2 gegeben, so ist die Anzahl der durch jeden Kreis hindurchgehenden Kraftlinien (vgl. oben):

$$N_1 = L_1 I_1 + M_{12} I_2, \quad N_2 = L_2 I_2 + M_{12} I_1,$$

die in den einen und den anderen eintretende magnetische Energie bei irgend einer Änderung dieser Kraftlinienzahlen also

$$d M_1 = I_1 . d (L_1 I_1 + M_{12} I_2), \quad d M_2 = I_2 . d (L_2 I_2 + M_{12} I_1). \tag{1b}$$

Die gesamte Energie, welche im Felde beider Stromkreise vorhanden ist, wenn die Stromstärken von 0 bis I_1 bezw. I_2 angewachsen sind, beträgt demnach

$$T = \tfrac{1}{2} I_1^2 L_1 + \tfrac{1}{2} I_2^2 L_2 + I_1 I_2 . M_{12}. \tag{1c}$$

1b und 1c sind die Formeln, welche Maxwell aus den allgemeinen

Lagrangeschen Bewegungsgleichungen II. Form, Boltzmann aus den cyklischen Bewegungsgleichungen ableitet; beiden Ableitungen liegt die Hypothese zu Grunde, dass den elektromagnetischen Erscheinungen gewisse Bewegungsformen zu Grunde liegen, ihre Energie mechanischer und zwar kinetischer Form sei.

Ableitung des Grundgesetzes der Magneto- und Elektroinduktion. Ein Stromkreis, eine Stromschleife oder überhaupt nur ein z. B. auf Gleitschienen bewegliches Leiterstück sei von einem Strome der Intensität I durchflossen. Ausser ihm seien beliebige Magnete oder andere Stromkreise vorhanden, so dass durch den genannten Kreis oder die Schleife die Kraftlinienzahl N hindurchgeht. Wir nehmen irgend eine Änderung im Feld vor, durch welche sich diese Kraftlinienzahl um dN ändere. Dazu deformieren wir den Leiter oder bewegen ihn im Felde oder verändern die Lage oder Stärke der Magnete in seiner Umgebung oder ändern wie bei dem Empfänger-Telephon die magnetische Permeabilität gewisser Regionen des Feldes dadurch, dass wir Eisenmassen bewegen (Magnetoinduktion); oder aber wir ändern die Form, Lage der übrigen Strombahnen oder die Stromesintensitäten in ihnen (Elektroinduktion). Die Stromstärke I in dem betrachteten Kreise denken wir uns dabei konstant erhalten. (Die Erfahrung lehrt, dass wir dazu gewisse elektromotorische Gegenkräfte in Anwendung bringen müssen.) Um die erwähnten Feldänderungen hervorzubringen, müssen wir gewisse Energien, z. B. in mechanischer Form bei der Dynamomaschine, in Wirksamkeit treten lassen. Die dadurch in dem Stromkreise hervorgerufene Änderung der elektromagnetischen Eigenenergie hat nach dem vorigen den Wert

$$dM = I.dN \tag{1}$$

Verschwindet dieser Energiebetrag, so muss an seiner Stelle in dem Stromkreise eine andere Energieform in gleichem quantitativen Betrage auftreten. Wir sehen, dass elektrische Energie erscheint. Diese ist weiter umsetzbar. Ein Teil verwandelt sich sofort in Wärme, ein anderer kann in mechanische Arbeit umgesetzt werden, wie beim Elektromotor u. s. w. Bei dem Vorgange der Induktion haben wir es allein mit der anfänglich erzeugten elektrischen Energie zu thun. Diese wird, wie bekannt, durch das Produkt der Spannung, elektromotorischen Kraft oder des Potentiales Π (Intensitätsfaktor) und der sogenannten Elektrizitätsmenge E (Kapazitätsfaktor) gemessen. Verschwindet im Stromkreise oder der Stromschleife die magnetische Energie dM, so muss an ihrer Stelle eine gleich grosse Menge elektrischer Energie auftreten. Setzen wir beide gleich, so erhalten wir

$$\Pi.dE = I.dN. \tag{2}$$

Damit haben wir bereits das Induktionsgesetz in seiner allgemeinsten Form hingeschrieben. Der Energetiker begnügt sich mit dieser Gleichsetzung der an dem betrachteten Gebilde verschwundenen und erschienenen Energie als der allgemeinsten Aussage, die wir über dasselbe machen können.

Um aber zu zeigen, dass diese Gleichung auch die Form enthält, in der man das Induktionsgesetz gewöhnlich zu schreiben pflegt, führen wir für dE noch seinen Wert $I.dt$ ein, heben den Faktor I beiderseitig weg und finden

$$\Pi = \frac{dN}{dt}, \qquad (2^a)$$

das Induktionsgesetz: „Die elektromotorische Kraft der Induktion ist gleich der Änderung der umschlossenen Kraftlinienzahl (des Induktionsflusses, des elektrokinetischen Momentes) in der Zeiteinheit", oder da Kraftlinien nur dadurch aus- und ein können, dass sie den Stromträger schneiden: „Die elektromotorische Kraft ist gleich der pro Zeiteinheit geschnittenen Kraftlinienzahl".

Unsere Formel umfasst alle Fälle der Magneto- wie der Elektroinduktion.

Aus den Gleichungen (1^b) folgen in analoger Weise die Transformatorgleichungen:

$$\Pi_1 = \frac{d}{dt}(L_1 I_1 + M_{12} I_2), \qquad \Pi_2 = \frac{d}{dt}(L_2 I_2 + M_{12} I_1). \qquad (2^b)$$

Äquivalenz einer Elektrizitätsmenge mit einer Kraftlinienzahl. Aus der Äquivalenz von elektrischer und elektromagnetischer Energie

$$\Pi . dE = dM = I . dN$$

folgt, da nach dem Ohmschen Gesetze $\Pi = IW$ (W Widerstand) ist:

$$dE = \frac{1}{W}\, dN \quad \text{oder} \quad dN = W . dE \qquad (3)$$

„Die bei irgend einer Änderung im elektromagnetischen Zustande eines Stromkreises ein- oder austretende Anzahl von Kraftlinien ist äquivalent mit einer bestimmten, mit dem Ohmschen Leitungswiderstande multiplizierten Elektrizitätsmenge."

Ableitung des elektromagnetischen Grundgesetzes der ponderomotorischen Wirkungen. Mit Hilfe des einmal ermittelten Ausdruckes $I.dN$ für die elektromagnetische Energie kann man sofort weitere wichtige Gleichungen ableiten, indem man ihn den Änderungen anderer Energieformen, z. B. der mechanischen der Raumenergie, gleichsetzt. Jedes von einem Strome durchflossene Leiterstück erfährt in einem Magnetfelde, wenn

es nicht gerade den Kraftlinien parallel verläuft, einen Bewegungsantrieb, eine „ponderomotorische" Kraft P. Wird der Leiter durch diese um die Strecke ds in der Richtung der Kraft fortbewegt, so leistet sie eine Arbeit $P.ds$. Für diese muss ein gleiches Quantum elektromagnetischer Energie aufgewendet werden. Aus der Gleichung

$$P.ds = I.dN \tag{4}$$

lässt sich aber P berechnen. Bewegt sich z. B. ein gerades Leiterstück von der Länge l in einem homogenen Magnetfelde von der Stärke $\mathfrak{H}$ um die Strecke ds senkrecht zu den Kraftlinien vorwärts, so ist die Zahl der eintretenden Kraftlinien $dN = \mathfrak{H}.lds$, es ist also

$$P = I\mathfrak{H}l \tag{4a}$$

„Der ponderomotorische Bewegungsantrieb ist proportional der Stromstärke, Feldstärke und Länge." Dies ist der Fundamentalsatz für alle Elektromotoren.

Wollen wir unserer Maschine mechanische Arbeit entnehmen, so müssen wir elektromagnetische Energie in sie hineingeben: dN positiv. Wollen wir ihr aber elektrische Energie entlehnen, den Motor also als Dynamomaschine benutzen, so müssen wir sie mit mechanischer Energie beschicken; dieselbe hat den Verlust an elektromagnetischer Feldenergie zu decken, welcher dadurch herbeigeführt wird, dass fortwährend eine gewisse Menge dieser Energieform in einer äquivalenten Menge elektrischer Energie in die Nutzleitung abfliesst: dN negativ. Unsere Formeln (2) und (4) bringen dadurch den Gegensatz von „rechter und linker Handregel" zum Ausdruck (Flemingsche Regeln, Lenzsches Gesetz der elektrodynamischen Wechselwirkungen).

Energetische Dimensionen. Die Dimensionen der hier auftretenden Grössen werden wesentlich einfacher als in den üblichen Systemen, wenn wir mit Ostwald die Energie e als Grundeinheit neben Länge l und Zeit t einführen, vor allem deshalb, weil alle gebrochenen Exponenten vermieden werden; sämtliche Grössen sind rational durch die Energie ausdrückbar. Es ist erforderlich, ausser den genannten noch eine Einheit willkürlich festzusetzen[1]). Wir wählen die Stromstärke, indem wir etwa unter einem Strom von der Intensität 1 denjenigen verstehen, welcher durch eine kreisförmige ebene Leiterschleife vom Radius 1 cm fliessend in dieser die elektromagnetische Eigenenergie von 1 Megerg sammelt. Dann ergeben sich für die übrigen Grössen die folgenden Dimensionen:

[1]) Vergl. W. Ostwald, Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. (math.-phys. Klasse) **43**, 285 (1891).

Elektromagnetische Feldenergie:	Dim. $M = [e\ \ ]$
Kraftlinienzahl in einer Leiterschleife (magnetischer Induktionsfluss, Maxwells elektrokinetisches Moment):	Dim. $N = [e i^{-1}]$
Selbstinduktionskoëffizient:	Dim. $L = [e i^{-2}]$
Elektrizitätsmenge:	Dim. $E = [i t]$
Elektromotorische Kraft:	Dim. $H = [e i^{-1} t^{-1}]$
Magnetische Feldstärke:	Dim. $\mathfrak{H} = [e i^{-1} l^{-2}]$
Ohmscher Widerstand:	Dim. $W = [e i^{-2} t^{-1}]$
Ponderomotorische Kraft:	Dim. $P = [e\ \ l^{-1}]$

Wir haben uns im Vorhergehenden auf das Notwendigste und Wichtigste beschränkt. Ich gedenke in einem Buche demnächst auf die hier vielfach nur angedeuteten Beziehungen eingehender zurückzukommen. Immerhin dürfte schon aus den angeführten Beispielen die Fruchtbarkeit der energetischen Methode auch auf diesem Gebiete hervorgehen. Wir erhalten sogleich zu Anfang diejenigen Beziehungen, welche sonst die Schlusssteine der Lehrgebäude zu bilden pflegen, die aber gerade wegen ihrer hohen Bedeutung in dem Vordergrunde des Interesses stehen.

Dass den mechanischen Bildern und „dynamischen Illustrationen" ebenfalls ein grosser didaktischer Wert innewohne, soll damit nicht in Abrede gestellt werden.

Der Teilungskoëffizient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe.

Von

J. M. van Bemmelen.

(Mit 1 Figur im Text.)

In seiner Abhandlung über Adsorption[1]) citiert Herr G. C. Schmidt meine (1881 publizierten) „Versuche über die Absorption von Säuren und Salzen aus wässeriger Lösung durch die Kieselsäure" und leitet aus denselben ab, dass ich den Teilungskoëffizient zwischen SiO_2 und Wasser der Konzentration proportional, also konstant, befunden hätte. Diese Aussprache stimmt nur innerhalb gewisser Grenzen mit meinen Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen der kolloïdalen Körper[2]).

Doch scheinen diese Bestimmungen, ebenso wie eine zweite Abhandlung (von 1888) über die Absorption[3]) Herrn Schmidt unbekannt geblieben zu sein.

Es sei mir darum erlaubt, kurz nachzuweisen, warum ich diese Deutung meiner Resultate nicht genehmigen kann, um so mehr, weil auch Beckmann und Stock auf die Vorstellung eingehen[4]). Herr Schmidt zählt diese Erscheinungen zu der Adsorption, im Gegensatz zu der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten. Er meint: bei der Adsorption durch feste (namentlich poröse und pulverförmige) Körper sind es die freien Körperoberflächen, welche Gase an sich ziehen und verdichten; dagegen bei den Absorptionserscheinungen spielen sich die Vorgänge zwischen den Molekülen des Lösungsmittels ab. Das Henry-sche Gesetz, das für die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten gilt, sollte nach vielen Versuchen auch für die Adsorption von Gasen durch feste Körper ungefähr zutreffen. Weil der Zustand gelöster Stoffe mit dem der Gase in ausgedehntester Weise vergleichbar ist, so ist es nach

---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 56.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **23**, 324—349 und 379—396.

[3]) Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde: Landw. Versuchs-Station **35**, 69—136.

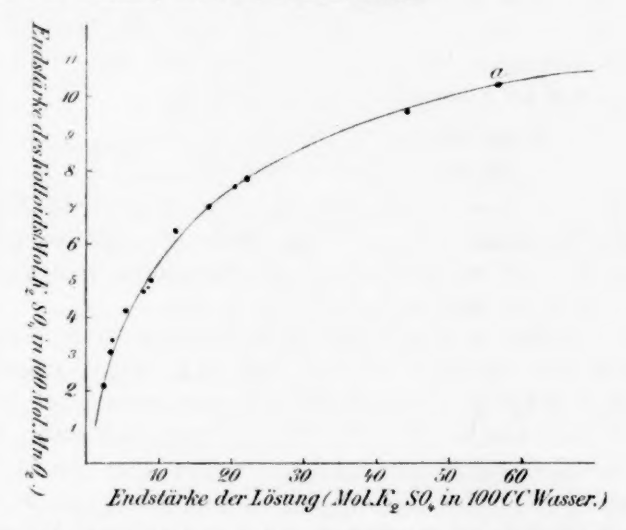
[4]) Diese Zeitschr. **17**, 124 (1895) und die Note auf Seite 125.

Herrn Schmidt zu erwarten, dass das Henrysche Gesetz auch für gelöste Körper (also für Adsorption von Stoffen aus Lösungen) annähernd gültig ist. Jedoch: bei seinen Versuchen über die Absorption (nach ihm Adsorption) von Jod aus alkoholischen und anderen Lösungen — von Essigsäure u. s. w. aus wässeriger Lösung — durch Teerkohle, und bei einigen Versuchen über die Adsorption von Farbstoffen durch Cellulose und durch Seide, findet er den Teilungskoëffizient nicht konstant. In der Formel $\frac{c_2}{c_1} = k$ muss c_2 (die Konzentration der absorbierten Substanz in der absorbierenden) zu einer gewissen Potenz erhoben werden, um für k konstante Werte zu erhalten. Dagegen bei Kieselsäure findet er das Henrysche Gesetz bestätigt für die Verteilung eines Stoffes zwischen einem festen und einem flüssigen Lösungsmittel.

Er zieht aus diesem Befund die Folgerung, dass die Absorption der Kieselsäure für eine feste Lösung gehalten werden muss, dagegen die obigen Beispiele nicht. Er meint also, dass, wenn die Aufnahme aus Lösungen dem Henryschen Gesetz folgt, dieses beweist, dass eine feste Lösung vorliegt, dagegen wenn sie dem Gesetz nicht folgt, dass eine Adsorption stattfindet.

Ich habe die Erscheinungen bei der Kieselsäure nicht zu den Adsorptionen, sondern zu den Absorptionen gezählt, als Anziehungen zwischen den Molekülen der absorbierten Substanz und den Molekülen oder besser Molekülkomplexen (Molen) der absorbierenden Substanz; obgleich ich dabei anerkannte, dass es noch nicht möglich war, den Unterschied dieser Erscheinungen mit denen der reinen Oberflächenwirkung oder selbst der Kapillarität zu definieren. Die Verbindung, die gewiss keine chemische (d. h. nach bestimmten einfachen Proportionen) ist, nannte ich „Absorptionsverbindung." Der Begriff „feste Lösung", später durch van't Hoff eingeführt, deckt grösstenteils auch die Absorptionserscheinungen. Jedoch weder bei Kieselsäure, noch bei allen anderen von mir untersuchten Substanzen fand ich die Absorption aus Lösungen dem Henryschen Gesetz $\left(\frac{c^2}{c_1} = \text{konst.}\right)$ entsprechend. Aus den Versuchsreihen der Absorptionen von Säuren, Alkalien, Alkalisalzen durch die Hydrogels von Kieselsäure, von sogenannter Zinnsäure, von sogenannter Metazinnsäure (= stark modifizierte Zinnsäure), vom schwarzen und vom roten Mangandioxyd u. a. kam deutlich zum Vorschein, dass das Absorptionsvermögen für jede absorbierende Substanz gegenüber jeder absorbierten Substanz verschieden war, und dass der Teilungskoëffizient keine Konstante war, sondern eine komplexe Funktion

von der Konzentration, und dazu noch abhängig von dem Zustande (der Modifikation) des Kolloïds und von der Temperatur. Die graphische Vorstellung der K-Werte (also vom Verhältnis zwischen den zu einander gehörigen Konzentration/Kolloïd und Konzentration/Lösung) ist dementsprechend, für eine bestimmte Temperatur, eine Kurve mit zwei asymptotisch verlaufenden Ästen. Ich gab die Kurve für Metazinnsäure mit Schwefelsäure[1]). Auch die Absorption von K_2SO_4 durch den roten Kolloïd von MnO_2 [2]) aus wässeriger Lösung ergab eine solche Kurve. Da diese letzte in den beiden citierten Abhandlungen nicht abgebildet ist, sei es mir erlaubt, sie hier einzuschalten.



Wenn das Absorptionsvermögen schwach ist, und wenn die Lösungen keine konzentrierten sind — also zwischen gewissen Grenzen der Konzentration — ist K annähernd konstant und die Kurve annähernd eine gerade Linie. Das trifft nun eben für die Kieselsäure zu gegenüber Säuren und Salzen in wässeriger Lösung, wie ich schon 1881 ausdrücklich hervorgehoben habe als einen besonderen Fall[3]).

---

[1]) Siehe Fig. 1 und auch die Abbildung auf S. 96 der zweiten Abhandlung in Landw. Versuchs-Station **35.** Damit zu vergleichen ist Seite 334 der ersten Abhandlung (Journ. für prakt. Chemie **23**). Die Versuche stimmen ziemlich auf die Gleichung $\frac{(\text{Konzentration Kolloïd})^5}{\text{Konzentration Lösung}}$ = Konstante. Ich kann jedoch dieser fünften Potenz keinen besonderen Wert beimessen. [2]) Nach Frémij bereitet.

[3]) Ich schrieb: „Es wird auch deutlich, dass die Proportionalität, die sich bei der Kieselsäure ergab, nur annähernd sein könnte innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration der Lösungen“ (Seite 338).

Das Ergebnis der Versuche von Schmidt ist also kein neues, und die Folgerung, dass bei festen Lösungen $\frac{c_2}{c_1}$ eine Konstante ist, unrichtig.

Dass die Menge des durch ein bestimmtes Gewicht der absorbierenden Substanz nur von der Endkonzentration der Lösung (im Gleichgewicht) abhängt, und nicht von der absoluten Menge der zu absorbierenden Substanz (wenn T konstant), und die weiteren theoretisch und experimentell bewährten Folgerungen aus den Versuchen über die Bildungsgesetze der Absorptionsverbindungen sind ausführlich entwickelt in § 6 der zweiten Abhandlung (S. 91—106).

Das Wasser selbst in den Hydrogels zeigt ebenfalls die Erscheinungen, welche einer Absorptionsverbindung oder einer festen Lösung zukommen, und ist k demnach in der Gleichung

$$\frac{\text{Konzentration des Wassers im Gel}}{\text{Konzentration der Gasphase}} = k$$

von der Konzentration selbst abhängig. Eine ausführliche Arbeit darüber, die fast abgeschlossen vorliegt, hoffe ich bald zu publizieren und dieser eine nähere Betrachtung der Absorptionserscheinungen bei Kolloïden folgen zu lassen.

In seinem Referat der Arbeit des Herrn Schmidt in Biedermanns Centralblatt für Agrikultur-Chemie (**12**, 477. 1895) schreibt Herr Schenke: „Der hydratischen Kieselsäure kommt demnach bei der Bodenabsorption eine bisher unberücksichtigte Eigenschaft zu.“ Darf ich Herrn Schenke auf meine Arbeit verweisen über die Absorption, welche die Kieselsäure in der Ackererde hervorbringt, namentlich wenn die Erde mit Salzsäure behandelt ist und eine bedeutende Menge Kieselsäure frei geworden ist [1]).

[1]) Siehe die zweite Abhandlung § 4 B, 117: „Absorptionserscheinungen durch die Kieselsäure im Ackerboden“ und eine frühere Abhandlung in Landw. Versuchs-Station **23**, 265—298 (1878), die Versuche XXXVII—LXVIII.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, September 1895.

Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc.

Von

Robert E. Baynes in Oxford.

In dieser Zeitschrift (3) **17**, 684 (1895) behauptet Dr. G. Bakker, dass von jedem der fünf folgenden Gesetze:

1. Gesetz von Joule, $\varepsilon = f_1(T)$,
2. Gesetz von Boyle-van der Waals, $p(v-b) = f_2(T)$,
3. Gesetz von Gay-Lussac-van der Waals, $v-b = TF(p)$,
4. Gesetz, wonach c_p und c_v Temperaturfunktionen sind,
5. Gesetz, wonach $c_p - c_v$ eine Konstante ist,

eins die vier übrigen zur Folge hat. Dies gilt aber nicht unbedingt.

Trennen wir das Gesetz 4. in zwei, nämlich:

4a. Gesetz, wonach c_p eine Temperaturfunktion ist,

4b. Gesetz, wonach c_v eine Temperaturfunktion ist,

und verzeichnen wir ferner ein

6. Gesetz, wonach keine Molekularkräfte in Betracht kommen,

dann haben wir das Folgende:

I. Das Gesetz von Joule liefert für sich allein keines von den oben genannten Gesetzen ausser 4b.; es giebt aber auch p/T als eine Dichtefunktion. Um auch die Gesetze 2., 3., 5., 6. zu erhalten, muss das Gesetz 4a., oder etwas gleichwertiges, dem Gesetze von Joule hinzugefügt werden.

II. Das Gesetz von Boyle-van der Waals enthält das Gesetz 6., aber es hat keine weitere einfache Folge, als dass die Differenz $c_p - c_v$ eine Temperaturfunktion oder eine Konstante ist: das Gesetz 5. ist also nicht eine notwendige Folge. Wenn wir aber diesem Gesetze 2. auch das Gesetz 4a., oder 4b., oder 5., oder das Gesetz $f_2(T) \propto T$, welches dem Gesetze 3. äquivalent ist, oder etwas entsprechendes hinzufügen, bekommen wir alle übrigen Gesetze.

III. Das Gesetz von Gay-Lussac-van der Waals giebt c_p als eine Temperaturfunktion (d. h. das Gesetz 4a.) und die Differenz $c_p - c_v$ als entweder eine Druckfunktion oder eine Konstante. Daher ist noch eine Voraussetzung nötig, z. B. das Gesetz 4b. oder 5.

V. Das Gesetz 4a. macht die Differenz $c_p - c_v$ entweder konstant oder gleich einer Dichtefunktion, und das Gesetz 4b. fordert, dass dieselbe entweder konstant oder eine Druckfunktion ist; mit den beiden Gesetzen zusammengenommen ist diese Differenz konstant und die Zustandsgleichung nimmt die Gestalt $(p + a)(v - b) = RT$ an, woraus sich das Gesetz 3. ergiebt, nicht aber das Gesetz 2. ohne Hinzufügung des Gesetzes 6.

V. Das Gesetz 5. liefert zwei Zustandsgleichungen, $(p + a)(v - b) = RT$ und $p + a = \alpha T^{1/2} - \beta v$, und wir können zwischen denselben nicht wählen, ohne noch ein Gesetz zu Hilfe zu nehmen, wie 4a. oder 4b. etc. Dann bekommen wir die übrigen Gesetze ausser 2., zu welchem auch das Gesetz 6. erforderlich ist.

Es scheint also, dass keines von den gegebenen Gesetzen die vier übrigen im allgemeinen zur unbedingten Folge hat: und wenn man sagen wollte, dass es sich um Gase handelt, so kann dies nichts anderes bedeuten, als dass dem gewählten Gesetze noch ein weiteres Gesetz hinzuzufügen ist.

4. Sept. 1895.

Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze[1].

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

(**Mit 1 Figur im Text.**)

I. Seit einiger Zeit mehren sich die Zweifel an der Nützlichkeit der atomistischen Hypothese und drängen sich energetische Betrachtungen an deren Stelle; doch scheint diese Hypothese derzeit noch für das Verständnis chemischer Erscheinungen unentbehrlich zu sein.

Vorliegende Studien sind mit der bestimmten Absicht unternommen worden, die Atomhypothese gerade auf chemischem Gebiete durch Erwägungen zu ersetzen, welche einerseits auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik gestützt wären, andererseits aber auf die Eigentümlichkeiten der chemischen Untersuchungsmethoden Bedacht nehmen würden. Neben den quantitativen Beziehungen waren also auch die Gesetze von Dulong-Petit, Avogadro und Faraday, sowie die vielen Beziehungen abzuleiten, welche Prof. Ostwald sämtlich in den Begriff stöchiometrischer Gesetze aufgenommen hat.

Dieses umfangreiche Programm findet hier nur zum geringsten Teile eine, wie mir allerdings scheint, befriedigende Lösung; obwohl ich dem Problem seit nahe drei Jahren jede freie Minute geopfert habe, bin ich doch erst in der letzten Zeit der Schwierigkeiten Herr geworden. Ich hätte daher kaum Anlass jetzt schon zur Publikation meiner Ergebnisse zu schreiten, wenn ich nicht zur Überzeugung gekommen wäre, dass ich zwar unzweifelhaft in den Besitz der richtigen Grundlagen zur vollständigen Lösung des Problems gelangt sei, dass aber eine Prüfung meines Gedankenganges durch geübtere Mathematiker für die Weiterentwicklung meiner Theorie von grösstem Werte wäre. Die zu überwindenden Schwierigkeiten hafteten wohl nur zum geringsten Teile dem Problem selbst an, sondern entstammten wesentlich meiner ungenügenden mathematischen Vorbildung. Es handelt sich hier um eine sehr lange Reihe von Deduktionen; je länger aber eine Schlussreihe ist, desto folgenschwerer macht sich der geringste Fehler geltend; oft führt eine kaum merkliche Nuance in der Auffassung schliesslich

[1]) Listy Chemické, Jahrgang XVII, XVIII und XIX.

zu unhaltbaren Resultaten. Unzählige Male musste ich meine Betrachtungen vom ersten Anfang an wiederholen, bevor es mir gelang jeden Fehlschluss mit einiger Sicherheit zu vermeiden.

Es hat seit Dalton zu keiner Zeit an Versuchen gefehlt die Atomhypothese entbehrlich zu machen, und man könnte wohl diesen Umstand als Beweis anführen, dass diese Hypothese den menschlichen Geist nicht befriedigen kann. Allein soweit mir derartige Versuche bekannt geworden sind, tragen sie sämtlich das Merkmal eines kühnen Gedankenfluges, ja ich möchte sagen des Leichtsinnes. Schwierigkeiten existieren für die meisten Autoren, welche sich mit dem Problem befasst haben, überhaupt nicht, ihnen ist alles klar und deutlich, nur im Leserkreise finden sich keine Anhänger.

Von diesem Optimismus weiss ich mich so weit frei, als dies mit positivem Schaffen überhaupt verträglich ist. Ich hatte ein grosses Vertrauen in die Stichhaltigkeit meiner Anschauungen nötig, um mich durch die Misserfolge nicht abschrecken zu lassen, allein ich übersah auch nie, was noch zu thun bleibt, und gebe daher auch auf viele Fragen keine Antwort.

Es ist mir von befreundeter Seite (freilich zu einer Zeit, wo meine Studien noch sehr wenig versprechende Resultate gegeben hatten) eingewendet worden, dass es überhaupt hoffnungslos sei aus der Thermodynamik chemische Gesetze deduzieren zu wollen, da sich physikalische und chemische Erscheinungen den Gesetzen der Thermodynamik gemeinsam unterordnen. Indessen lag hier ein (vielleicht von mir selbst verschuldetes) Missverständnis vor, denn ich will die Eigentümlichkeiten der chemischen Phasensysteme mit Hilfe der Thermodynamik zur Ableitung der bekannten Beziehungen verwerten.

Diese eben betonten Eigentümlichkeiten der chemischen Untersuchungsmethoden sowie der chemischen Phasensysteme selbst sind indessen bislang noch niemals in solcher Form dargelegt worden, dass sie ohne weiteres die Grundlage für fernere Untersuchungen abgeben könnten; obwohl sie jedem Chemiker bekannt sein müssen, werden sie doch mehr empfunden als durchblickt, und es dürfte daher schon der blosse Versuch sie klar zu formulieren nicht ohne Wert sein.

Ich wage es nun meine Ansicht über den Ursprung der chemischen Grundgesetze in den (für jeden Atomistiker grausamen) Satz zusammenzufassen, dass der Chemiker die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen in seine Phasensysteme selbst hineinpräpariert; den naheliegenden Einwand, dass die Natur auch chemische Verbindungen erzeuge, weise ich dadurch ab, dass ich erstens die Seltenheit wirklich

„chemisch reiner“ Substanzen in der Natur betone, zweitens aber indem ich darlege, wie jene Vorgänge in der Natur, durch welche chemische Verbindungen erzeugt werden, eine unverkennbare Ähnlichkeit mit der Laboratoriumsarbeit aufweisen.

Den Anstoss zu diesen auf den ersten Anblick ganz undiskutierbaren Ansichten erhielt ich bei meinen Studien über den Berthelotschen Satz des Arbeitsmaximums. Seitdem Berthelot seinen lange verteidigten Standpunkt zu gunsten des Entropiesatzes aufgegeben hat, haben diese Studien wohl alles aktuelle Interesse verloren; indessen dürfte die Darlegung meiner diesbezüglichen Resultate im Zusammenhange mit meinen weiteren Ausführungen doch nicht ganz überflüssig sein. Die natürlichen chemischen Rohstoffe befinden sich mit sehr geringen Ausnahmen im Zustande des Entropiemaximums, d. h. ihr gegenwärtiger Zustand entspricht dem definitiven Gleichgewichtszustande. Durch die Sonnenstrahlung ist uns allerdings auch die erwähnte Ausnahme von obiger Regel gegeben, indem in der Pflanzenwelt einerseits Sauerstoff auftritt, anderseits Kohlenstoffverbindungen entstehen, welche zusammen unter Wärmeentwickelung in den Gleichgewichtszustand übergehen.

Diese Wärmeentwickelung resp. die sie begleitende Temperaturerhöhung liefert nun sowohl der chemischen Grossindustrie als dem im Laboratorium experimentierenden Chemiker das Universalmittel zur Hervorbringung von Reaktionen jener Rohstoffe, welche sonst zu keiner Reaktion geneigt sind. Nach thermodynamischen Grundsätzen erfolgen durch Temperaturerhöhung erzwungene Reaktionen unter Wärmebindung und die bei späterer Anwendung der Produkte stattfindende Rückkehr in den Anfangszustand selbstverständlich unter Wärmeentwickelung: würden wir uns mit derselben Konsequenz, mit welcher wir zum Brennstoff greifen, einer Kältemaschine bedienen, so wäre das genaue Gegenteil des alten Berthelotschen Satzes Regel, wir hätten einen Satz vom Arbeitsminimum aufstellen sehen, und können uns hinzudenken, welche Konsequenzen er für die Ansichten über die Fernwirkungen der hypothetischen Moleküle gehabt hätte[1]). Man ist gar nicht imstande sich den Zustand der Chemie auszumalen, den sie bei vollständigem Ersatz der Wärmequellen durch Kältequellen annehmen müsste.

II. Nach diesem Ergebnis erschien es mir begreiflicherweise nicht mehr gewagt anzunehmen, dass irgend eine andere Änderung in der gewohnten Präparationsweise der Chemikalien eine totale Umwälzung

[1]) Rozpravy České Akademie **I,** číslo 43 (1892) und Listy Chemické **17,** 113.

in den gewohnten Resultaten zur Folge haben könnte. Die Chemie ist unzweifelhaft eine Wissenschaft der Präparate, und an ihren Gesetzen hat die Präparationsweise mindestens denselben Anteil wie die Natur selbst.

Es war indessen schwer, einen Punkt zu finden, von welchem aus diese Ansicht geltend gemacht werden könnte.

Ich erinnerte mich zunächst der bekannten Dissociationsformeln für Gasgemische; man kann sich vorstellen, dass z. B. dissociierender Wasserdampf in einem Gefässe mit halbdurchlässigen Wänden umgeben ist, und kann sich denken, dass durch diese Wände hindurch die chemischen Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, in beliebigen Mengen und auf umkehrbarem Wege bewegt werden können. Die Thermodynamik gestattet auch die Vorgänge, welche dadurch veranlasst würden, rechnerisch zu verfolgen.

Nun sind diese halbdurchlässigen Wände denn doch nur eine Fiktion, und ich glaubte mich berechtigt auch einmal solche Wände anzunehmen, welche die Bestandteile H und O gemeinsam, und zwar in einem beliebigen, wenn auch bestimmten Verhältnisse durchlassen. Es zeigte sich, dass diese Annahme auf keinerlei Widersprüche führt; man darf also in der dissociierenden Masse Bestandteile annehmen, welche keineswegs mit den chemischen Bestandteilen identisch sind, aber es ergab sich, dass dann diese „Bestandteile“ nicht mehr dem Gay-Lussac-Boyleschen Gesetze und noch viel weniger dem Avogadroschen Gesetze folgen könnten.

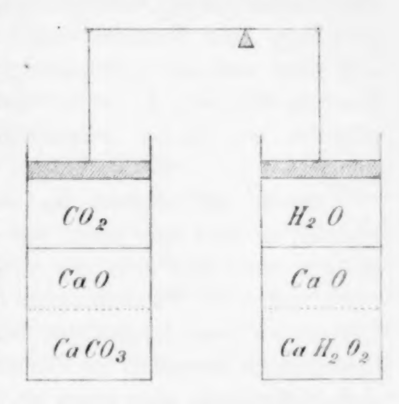
Ich kam daher zur Überzeugung, dass die stöchiometrischen Gesetze mit den Gasgesetzen ursächlich verknüpft sind, und dass man auf jene kommen müsste, wenn man auf irgend einem Wege aus der Thermodynamik das Gesetz $pv = RT$ abzuleiten vermöchte.

Wir werden weiter sehen, dass sich diese Idee vom Zusammenhange der Zustandsgleichungen der chemischen Präparate mit ihren stöchiometrischen Beziehungen als sehr brauchbar erwiesen hat.

Den ersten Schritt auf diesem Wege zu den Quellen der stöchiometrischen Gesetze bildete dann folgende Überlegung: Bei höherer Temperatur dissociiert sowohl Calciumkarbonat als Calciumhydroxyd, und die gasförmigen Produkte nehmen eine (mit der Temperatur in bekannter und gesetzmässiger Weise variable) Gleichgewichtsspannung an.

Man denke sich nun bei einer gegebenen, konstanten Temperatur jeden der genannten Körper in einem besonderen Cylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen, und diese beiden Kolben durch einen Balancier mit solchem Verhältnis der Hebelarme verbunden, dass die

Drücke an den Kolben sich genau das Gleichgewicht halten. Durch eine Verschiebung der Kolben wird man dann nach Belieben Karbonat zersetzen und Hydroxyd bilden, oder aber umgekehrt Hydroxyd zersetzen und Karbonat bilden können, ohne dass hierzu eine Arbeitsleistung erforderlich wäre: das System ist ja im indifferenten Gleichgewichte. Es fragt sich nun, wie sich die Kalkmengen zu einander verhalten, welche sich bei diesen Prozessen in beiden Cylindern umsetzen: sind dieselben identisch oder verschieden? Auf den ersten Blick erscheint es wenigstens dem Chemiker (wenn auch nicht dem Physiker) klar, dass sie gleich sein müssen, weil sonst beliebige Mengen Calciumoxyd ohne Arbeitsleistung zu erzeugen wären; nur müsste dann freilich eines von den Gasen zum Kalk eine grössere Verwandtschaft haben als das andere — von einer Verwandtschaft kann aber bei der Dissociationsspannung überhaupt keine Rede sein.



Es erscheint daher als chemisches Axiom, dass bei der angegebenen Anordnung die Menge freien Calciumoxydes ungeändert bleibt, und dass also allgemein die umkehrbare Substitution ohne Arbeitsleistung stattfindet.

Man könnte wohl einwenden, dass im vorliegenden Falle der gezogene Schluss gerade dem Chemiker so nahe liegt, weil er das sogenannte Gesetz von Avogadro genau kennt. Indessen deckt sich derselbe keineswegs streng mit dem Satze, dass $p_1 v_1 = p_2 v_2$ für äquivalente Mengen ist, weil bei den fraglichen Arbeitsleistungen auch noch die Volumänderungen der festen Phase, des Kalkes, beim Übergang in die Verbindung zu berücksichtigen sind.

In diesen kleinen Volumkorrektionen könnte man sehr wohl die Quelle jener unvermeidlichen, kleinen Berichtigungen des Gasgesetzes $pv = RT$ erblicken, welche wir auf die Attraktion der Moleküle sowie ihre eigene Raumerfüllung zurückzuführen gewohnt sind.

Analysiert man indessen die betrachteten Vorgänge genauer, so findet man, dass der Entropiesatz an und für sich sehr wohl mit der Annahme verträglich ist, dass die Substitution des Kohlendioxydes durch Wasserdampf in den bezüglichen Kalkverbindungen mit einer positiven oder negativen Arbeitsleistung verbunden sei; zu einem klaren Wider-

spruche mit irgend einem bekannten chemischen Grundsatze wird man auch nicht leicht geführt, und so bleibt der Schluss, dass die fragliche Substitution ohne Arbeitsleistung verlaufen müsse, ohne strenge Begründung. Der Chemiker findet ihn so lange selbstverständlich, als er sich bloss von seinen Erfahrungen leiten lässt; es ergeht ihm ähnlich wie dem Mechaniker vor der Kenntnis des Energiesatzes, indem ganz plausible und höchst wahrscheinlich richtige Sätze sich unbeweisbar zeigen.

Nimmt man indessen an, die Substitution verlaufe ohne Arbeitsleistung, so wird man leicht auf das Gesetz der einfachen Proportionen geführt, wenn man z. B. die analogen Magnesiumverbindungen heranzieht und auch Substitutionen des Kalkes durch Magnesia in den Karbonaten resp. Hydroxyden betrachtet. Ich glaube indessen, diese Erwägungen übergehen zu können, da sie einerseits leicht auszuführen sind, andererseits aber kaum als bindend angesehen werden können.

III. So stand ich nun vor der Aufgabe, jene spezifisch chemischen Sätze oder Axiome aufzufinden, welche durch die lange Praxis zwar Eigentum eines jeden Chemikers werden, aber bisher keine physikalisch verwertbare Formulierung gefunden haben. Wodurch unterscheidet sich ein Phasensystem, welches aus lauter chemischen Verbindungen gebildet ist, von einem Phasensystem im allgemeinen?

Durch diese Art der Fragestellung ist wohl auch schon meine Auffassung des Gegenstandes angedeutet: Ich kann „chemische“ Phasensysteme nur als einen speziellen Fall der Phasensysteme überhaupt gelten lassen. Beginnt der Chemiker mit natürlichen Rohstoffen zu operieren, so unterliegen die so gebildeten Phasensysteme den bekannten thermodynamischen Sätzen. Allein mit diesen Stoffen stellt sich der Chemiker nicht zufrieden, er sucht „chemisch reine“ „beständige“ „wohl charakterisierte“ Substanzen; er findet sie auch, scheidet sie ab und bringt sie in neue und neue Wechselwirkungen. Natürlich gelten die allgemeinen Phasengesetze für diese Substanzen immer noch, aber neben ihnen machen sich neue Beziehungen geltend, welche durch die Auswahl des Untersuchungsmaterials veranlasst wurden.

Damit wurde ich allerdings zur Ansicht geführt, dass die ganze Chemie eigentlich ein Kunstprodukt ihrer Adepten sei, allein man darf nicht übersehen, dass das Studium der Phasensysteme aus unbekannten Rohstoffen eine durch ihren Umfang geradezu unlösbare Aufgabe sei; musste die Auswahl des Chemikers unter den Substanzen, die er in sein System aufzunehmen beliebt, zunächst als eine willkürliche

bezeichnet werden, so kann doch nicht geleugnet werden, dass sie eine überaus *zweckmässige* sei, und es ist nicht anzunehmen, dass sie in absehbarer Zeit durch eine bessere zu ersetzen wäre. Jede Wissenschaft beginnt mit einer *Auswahl* der zu lösenden Fragen, und natürlich finden zunächst stets die leichtesten Probleme ihre Erledigung. Welche Phasen eines beliebigen Phasensystems erfreuen sich nun der vorzugsweisen Aufmerksamkeit des Chemikers?

In dieser Allgemeinheit ist die gestellte Frage wohl nicht ganz leicht zu beantworten; ich glaube auch, dass sich diese Frage bisher noch nie ein Chemiker vorgelegt hat, sondern sich vielmehr stets frisch darauf losarbeitend von seinem Instinkt hat leiten lassen. Vielleicht ist es auch dieser Umstand, welcher Angehörigen anderer Wissensgebiete die Chemie als eine so fremdartige Wissenschaft erscheinen lässt: Wem das „chemische Gefühl“ abgeht, der findet sich weder in den chemischen Arbeiten noch in ihren Resultaten zurecht.

Die Darstellung eines chemischen Präparates von tadelloser Beschaffenheit ist meist eine so überaus komplizierte und langwierige Arbeit, dass man den Leitfaden sehr leicht verliert. Indessen tritt die auffallendste Eigentümlichkeit *chemischer* Individuen vielleicht in keinem Falle so klar zu Tage wie bei den bekannten Versuchen über die *Dampfspannung* krystallwasserhaltiger Salze, sowie der Verbindungen mit gasförmiger Komponente überhaupt. Sobald die nicht flüchtige Komponente der Verbindung „gesättigt“ ist, bringt weder eine Temperaturänderung noch eine Druckerhöhung eine *Änderung der Zusammensetzung* zustande. Es ist gewiss nicht neu, dass chemische Verbindungen auch unter variablen Umständen eine konstante Zusammensetzung behalten; ebenso bekannt ist es, dass andere Phasensysteme in diesem Punkte sich von den chemischen vollkommen unterscheiden. Allein das wesentliche Moment meiner Auffassung liegt eben darin, dass ich jenes Verhalten der Chemikalien nicht als durch ein *Naturgesetz* gegeben betrachte: Es giebt Phasensysteme, in welchen einzelne Phasen eine variable, andere eine konstante Zusammensetzung aufweisen; der zweite Fall ist ebenso möglich wie der erste, er ist höchstens seltener, weil minder wahrscheinlich. Die Phasen von variabler Zusammensetzung werden aber vom Chemiker *ignoriert*, jene von konstanter Zusammensetzung *speziell studiert*. Man kann auf allen möglichen Flächen Striche ziehen und Figuren erzeugen; aber die Geometrie *beginnt* mit dem Studium der einfachsten, geradlinigen, ebenen Figuren. Ebenso muss das Studium der Phasen mit jenen begonnen werden, welche die grösste Beständigkeit, die kleinsten Veränderungen aufweisen. Nur ist

es unrecht die Konstanz der Zusammensetzung bei den chemischen Verbindungen als eine Art natürlichen Adel anzusehen; mir war es zeitlebens sonderbar vorgekommen, dass die Natur so genau Chemie studiert und gerade nur chemischen Verbindungen (und keinen anderen) eine konstante Zusammensetzung erteilt hat.

Der alte historische Streit zwischen Proust und Berthollet erscheint damit allerdings in einem besonderen Lichte. Die von beiden Seiten ins Feld geführten Thatsachen sind heute noch richtig, und die Ansichten von Berthollet geniessen gegenwärtig ein höheres Ansehen als jemals. Der Streit drehte sich eigentlich nur darum, ob die Chemie ihre Aufgabe im Studium der Gesamtheit aller möglichen Mischungsprozesse suchen oder aber sich auf eine Auswahl von besonders auffallenden Erscheinungen beschränken solle. Indem Proust nachwies, dass Fälle von konstanter Zusammensetzung viel häufiger vorkämen, als a priori zu vermuten wäre, lenkte er die Chemie in ihre jetzigen Bahnen.

Nach diesen Darlegungen erscheint die Zusammensetzung chemischer Verbindungen im Prinzipe ebenso variabel wie diejenige anderer Phasen; die praktische Konstanz derselben muss auf besondere Umstände zurückgeführt werden.

IV. Bekanntlich kommen auch im Gebiete der physikalischen Mischungsprozesse Fälle von konstanter Zusammensetzung, allerdings nur in einem unendlich kleinen Intervalle vor. Es existiert beispielsweise bei manchen Salzen ein Maximum oder Minimum der Löslichkeit bei bestimmter Temperatur; bei einer unendlich kleinen Temperaturänderung nächst jener Temperatur bleibt also die Zusammensetzung der Lösung konstant. Der Entropiesatz fordert in diesem Falle bei konstanter Wassermenge die Beziehung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t \partial s} = 0$$

wo U die Energie des Systems, t die Temperatur und s die gelöste Salzmenge darstellt.

Ich versuchte nun in analoger Weise den oben berührten Fall chemischer Verbindungen mit gasförmiger Komponente zu behandeln und habe meine Studien darüber in böhmischer Sprache publiziert.[1]) Es gelang mir auf diesem Wege die einfachen stöchiometrischen Proportionen abzuleiten, doch vermochte ich weder zu den multiplen Propor-

[1]) Listy Chemické **18**, 1 (1894).

tionen vorzudringen, noch konnte ich mich später der Überzeugung verschliessen, dass ein weiterer Ausbau der Theorie nach dieser Richtung auf Widersprüche oder wenigstens Schwierigkeiten führt. Wenn die Zusammensetzung des Calciumkarbonates in Berührung mit Kohlendioxyd konstant bleiben soll, obwohl der Druck variiert (natürlich aber grösser oder mindestens der Dissociationsspannung gleich bleibt), so müsste das Volumen des durch Dioxydaufnahme veränderten Karbonates gleich sein dem ursprünglichen Volumen plus dem Volumen des aufgenommenen Dioxydes; dieses Volumen ist aber variabel und überdies sehr gross. Ist ein indifferentes Gas zugegen, so entstehen unübersichtliche Komplikationen, und legt man sich die Frage vor, wie die Indifferenz des Karbonates in Berührung mit dem festen Calciumoxyd (statt der gasförmigen Kohlensäure) zu erklären sei, so kommt man auf demselben Wege auf ganz andere, sehr kleine Volumenänderungen des (in seiner Zusammensetzung veränderten) Karbonates. Es müsste also die hypothetische Volumenkurve des Karbonates von veränderlicher Zusammensetzung bei der normalen Zusammensetzung einen ungemein scharfen Knick besitzen. Wenn nun auch diese Ergebnisse nicht unbedingt falsch sein mussten, so schien es mir doch gewagt zu sein, zur Erklärung der stöchiometrischen Gesetze so sonderbare Annahmen ohne tiefere Begründung heranzuziehen.

Übrigens konnte ich mir nicht verhehlen, dass es sich nicht eigentlich um ein Maximum-Minimumproblem handle, da die Zusammensetzung chemischer Verbindungen bei endlichen Parametervariationen konstant bleibt, nicht bloss bei gewissen Werten derselben.

Der Misserfolg konnte also keinen Zweifel an der Richtigkeit und Erspriesslichkeit meiner oben dargelegten Ansichten aufkommen lassen, da ich ihn doch ganz auf Rechnung meiner mathematischen Unbeholfenheit, die ja leider allen Chemikern mehr oder weniger (gewöhnlich aber das erstere) eigen ist, setzen durfte.

Nur in einer Hinsicht lagen Anzeichen für die Meinung vor, dass in den thatsächlichen Verhältnissen selbst die Wurzel für die stöchiometrischen Gesetze gegeben ist. Es wurde oben erwähnt, dass Proust gegen Berthollet bewies, dass die konstante Zusammensetzung von Mischungen viel häufiger vorkomme, als vermutet werden konnte. Indessen liess sich dieser Umstand leicht auf die Thatsache zurückführen, dass feste Körper andere nur in sehr geringem Grade in Mischung aufnehmen; als van't Hoff vor einigen Jahren seine Idee von „festen Lösungen" entwickelte, machte dieselbe wohl auf alle Leser den Eindruck einer grossen Überraschung, und diese konnte doch nur aus der

festgewurzelten Meinung entspringen, dass sich feste Körper niemals mischen. Jedenfalls sind solche Fälle ziemlich selten, und da schliesslich fast jede Analyse auf der Überführung gewisser Bestandteile in den festen, bequem wägbaren und abscheidbaren Aggregationszustand beruht, so konnte das häufige Vorkommen konstanter Zusammensetzung nicht mehr besonderes Gewicht beanspruchen. Ich durfte daher den Gedanken, dass die Auswahl der Präparate Ursache ihrer stöchiometrischen Beziehungen sei, als wohlberechtigt beibehalten, und er darf mindestens als heuristisches Prinzip Geltung beanspruchen.

V. Es war nun naheliegend, zu untersuchen, wie sich die Phasentheorie gestalten müsste, wenn jenes Prinzip zum Ausgangspunkte genommen würde, und als Kodex der Phasenlehre kam natürlich nur das klassische Werk von J. W. Gibbs in Frage, für dessen deutsche Übersetzung Prof. Ostwald der grösste Dank gebührt.

Würde man die Frage aufwerfen, welches das schönste und überraschendste Ergebnis dieser thermodynamischen Studien sei, so dürfte zweifellos mit dem Hinweise auf die Phasenregel geantwortet werden. Setzt man die Anzahl der unabhängig variablen chemischen Bestandteile eines Phasensystems gleich n, die Anzahl der unabhängigen physikalischen Parameter gleich k und die Anzahl der Phasen gleich r, so ist bekanntlich die Anzahl der unabhängigen Variationen v des ganzen Systems $v = n + k - r$. Gewöhnlich ist $k = 2$.

Was bei diesem Gesetze zunächst auffällt, ist gewiss die ausserordentliche Einfachheit desselben, und diese brachte mich zur Überzeugung, dass das Gesetz selbst entgegen der allgemeinen Ansicht unmöglich neu sein könne. Es schien mir undenkbar, dass eine durchgreifende Gesetzmässigkeit vom Range der Gibbsschen Phasenregel der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie so einfach lautet, denn man müsste an der Erspriesslichkeit der induktiven Forschungsmethode verzweifeln, wenn man zugeben wollte, dass dieselbe imstande wäre, das Statthaben einer solchen Gesetzmässigkeit zu übersehen.

Ich hielt es daher a priori für sicher, dass die Chemie in irgend einer Form längst die Phasenregel erkannt und angewendet habe, wenn dies auch nicht auf den ersten Blick ersichtlich sei; es erschien mir wahrscheinlich, dass sich die Phasenregel in ihrer empirischen Form in einen oder mehrere Sätze versteckte, die den Chemikern seit langer Zeit als so selbstverständlich gelten, dass sie kaum jemals als besondere Wahrheiten formuliert worden sind.

Diese Vermutungen haben sich als richtig erwiesen, und sollen in den folgenden Zeilen begründet werden.

Gibbs setzt in seinen Deduktionen *die Anzahl der chemischen Bestandteile als gegeben und bekannt voraus*; gerade über diese Anzahl befindet sich aber die Chemie oft im Zweifel, ja geradezu im Irrtum. Die Chemie hat fast ein Jahrhundert hindurch das Argon im atmosphärischen Stickstoff übersehen, und ist derzeit noch ungewiss darüber, ob dieses Argon ein neues Element oder bloss eine Modifikation des Stickstoffes ist; bei den seltenen Erden existieren über die Anzahl der Bestandteile die widersprechendsten Angaben. Ist in diesen Fällen etwa die *Gibbs*sche Phasenregel falsch? Oder galt die Phasenregel damals noch nicht, als man über die chemischen Bestandteile andere Ansichten hatte als heute?

So oft der Chemiker eine qualitative Analyse vornimmt, weil er die Anzahl der Bestandteile eines Untersuchungsobjektes noch nicht kennt, so oft wird auch die Phasenregel in ihrer jetzigen *Form* unanwendbar, und doch ist es klar, dass das Phasengesetz *vor* der chemischen Untersuchung ebenso richtig sein müsse wie *nach* derselben, und dass es auch richtig bleiben muss, wenn die Analyse aus irgend einem Grunde *falsch* ausfällt. Somit ist es notwendig, dem *Gibbs*schen Phasengesetz eine andere, *allgemeinere* Form zu geben: Man kehre die Formel um und schliesse aus der Anzahl Phasen und der Anzahl der unabhängigen Variationen *auf die Anzahl der Bestandteile*

$$n = v - k + r.$$

Indessen wird auch in dieser Form die Phasenregel kaum einem Chemiker bekannt und selbstverständlich erscheinen, wenn auch die übrigen Bedenken entfallen. Um die obige Formel auf ihre *induktive*, allen Chemikern geläufige Form zu reduzieren, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: man kann entweder die Existenz der Phasenregel vollständig ignorieren und untersuchen, auf welche Weise bei chemischen Arbeiten die Anzahl der chemischen Bestandteile des Phasensystems festgestellt wird, oder man kann von der *Gibbs*schen Phasenregel selbst ausgehen und jene Transformationen derselben vornehmen, welche zur empirischen Schlussformel führen.

Will man den ersteren Weg wählen, so darf man natürlich nicht etwa die klassische Schrift von *Fresenius* über qualitative Analyse zu Rate ziehen. Setzt ja doch das moderne System der Analyse bereits den Besitz von Reagentien, also Präparaten von bekannter Zusammensetzung voraus. Wir müssten uns vielmehr durch *Jules Verne* in eine fremde Welt versetzen lassen, wo es weder chemische Fabriken noch analytische Laboratorien giebt, und wo wir auch nicht *einen* bereits bekannten Körper antreffen würden. Auch dann wird die Entwicklung

der empirischen Form der Gibbsschen Phasenregel eine wenig übersichtliche Reihe von Deduktionen erfordern, weshalb es praktischer ist von der Gibbsschen Formel selbst auszugehen.

Es möge zunächst bemerkt werden, dass wir uns auf eine besondere Klasse von Phasensystemen einschränken müssen, weil der Chemiker nicht alle möglichen Phasensysteme mit gleichem Interesse verfolgt. Die empirische Phasenregel ist also von beschränkterer Geltung als die Gibbssche. Beginnt nämlich ein Chemiker die Untersuchung einer Reihe von bisher ganz unbekannten Rohstoffen, so wird er den Gehalt eines Phasensystems an irgend welchen Bestandteilen niemals mathematisch genau regulieren; da er die Bestandteile noch nicht kennt, wäre er ja dies auch selten imstande. Doch wenn auch die Möglichkeit gegeben wäre, so würde er diese Mühe scheuen. Somit muss das Gewichtsverhältnis aller Stoffe, aus welchen das Phasensystem dargestellt wurde, als unabhängig variabel in endlichen, wenn vielleicht auch nur engen Grenzen gelten.

Weiter darf mit Recht behauptet werden, dass bei allen chemischen Untersuchungen, welche die Bestimmung der Anzahl Bestandteile in Rohstoffen zum Ziele haben, vom experimentierenden Chemiker die Temperatur willkürlich geändert wird; hierdurch wird die Beständigkeit aller Phasensysteme aufgehoben, welche die genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur oder Variation der Temperatur nach irgend einem Abhängigkeitsgesetze zur Voraussetzung haben.

Absolute Druckvariationen werden von Chemikern allerdings vernachlässigt, dagegen kommen Variationen des Partialdruckes flüchtiger Phasen häufig vor, und es wird nie einem Chemiker beifallen, einen konstanten Partialdruck oder einen Partialdruck als Funktion der übrigen Unabhängigen bei analytischen Untersuchungen einzuhalten. Wenn also auch dieser Druck meist nur zufällig variiert wird, so muss doch der Druck ebenso wie die Temperatur als unabhängig variabel angesprochen werden. Hieraus folgt zunächst, dass in den vom Chemiker zu analytischen Zwecken studierten Phasensystemen kein Körper stofflich ungeändert in mehreren Phasen gleichzeitig (in verschiedenen Aggregationszuständen) vorkommen kann, so weit eben wirkliche Gleichgewichtszustände in Betracht kommen.

Da wir auf die Bestimmung der Anzahl unabhängiger Variationen eines Phasensystems ausgehen, welches aus lauter noch unbekannten Rohstoffen gebildet wurde, so müssen wir auch zwei Arten der Variation des Gewichtsverhältnisses der Bestandteile betrachten. Es sei das System aus N verschiedenen Stoffen gebildet worden, von welchem

keiner entbehrt werden kann, und somit **wenigstens einen** Bestandteil enthält, welcher in den übrigen nicht vorkommt. Dann ergeben sich erstens $N-1$ Variationen durch Änderungen des Mischungsverhältnisses dieser N Körper. Eine zweite Art Variationen ergiebt sich dann bei der Benutzung anscheinend identischer Rohstoffe durch unbeabsichtigte Änderung in der **Zusammensetzung** derselben, sofern sie mehr als je einen besonderen Bestandteil enthalten, obwohl uns vielleicht dieser Umstand noch nicht bekannt ist. Die Zahl dieser Variationen sei v_0.

Es muss aber noch bemerkt werden, dass N verschiedene Rohstoffe nur dann $N-1$ Variationen der ersten Art liefern, wenn sich keiner von den Rohstoffen dem System qualitativ unverändert als **Phase** anlagert; anderenfalls ist das System mit dem betreffenden Körper gesättigt, und eine Variation seines Gewichtes keine Variation des Systems selbst. Der Überschuss vermehrt bloss das Quantum der betreffenden Phase und kann auch bis nahe zum Verschwinden der Phase vermindert werden ohne die Eigenschaften der übrigen Phasen dadurch zu beeinflussen. Setzen wir daher die Anzahl derjenigen Phasen, welche mit keinem der ursprünglichen Rohstoffe identisch sind, gleich r_0, so ist die Anzahl der Phasen, mit welchen das System gesättigt ist, gleich $r-r_0$, und es ist $N-1-(r-r_0)$ die Anzahl der Variationen des Systems, welche durch Änderungen der Gewichtsverhältnisse der Rohstoffe bewirkt werden können.

Die Gesamtzahl der unabhängigen Variationen des Phasensystems ist daher

$$v=2+N-1-r+r_0+v_0=N+1-r+r_0+v_0.$$

Mit der Phasenformel $v=n+2-r$
vereinigt giebt obige Gleichung

$$n=N-1+r_0+v_0,$$

und es ist nun nachzuweisen, dass die **Gibbs**sche Phasenregel in dieser Form in der Chemie thatsächlich bekannt ist und zur Bestimmung der Anzahl Bestandteile eines Phasensystems, welches aus (noch nicht näher untersuchten) Rohstoffen gebildet wurde, Anwendung findet. Es wird hierbei natürlich vorausgesetzt, dass $N \geq 2$ ist, dass also wenigstens zwei verschiedene Körper zur Mischung kamen, und dass die **Anzahl** Phasen **ungeändert** bleibt, wenn endliche Variationen der Unabhängigen (d. h. der physikalischen Parameter und der Mischungsverhältnisse) vorgenommen werden. Treten daher mit dem Fortschreiten des Mischungprozesses Diskontinuitäten auf, bilden sich also neue Phasen, so müssen vor Eintritt derselben die bereits vorhandenen Phasen als

Rohstoffe für die zu bildenden betrachtet, und es muss untersucht werden, ob sie zusammen mit den früheren Rohstoffen sämtlich unentbehrlich sind, oder ob einige von ihnen entbehrt werden können.

Wir wollen nun das Vorgehen des Chemikers bei der Feststellung der Anzahl Bestandteile eines Phasensystems in Kürze betrachten.

Wir werden zunächst feststellen, ob alle die Rohstoffe verschieden sind, indem wir die physikalischen Parameter variieren; gelingt es, einen Stoff auf diesem Wege vollkommen in den anderen umzuwandeln (wie Eis in Wasser oder Dampf), so sind sie stofflich identisch, vorausgesetzt dass diese Umwandlung ebenso leicht auch in entgegengesetzter Richtung möglich ist.

Entsteht nun durch Wechselwirkung verschiedener Stoffe eine einzige Phase, so ist zu besonderen chemischen Bemerkungen kein Anlass: diese Phase hat so viel Bestandteile, als ursprüngliche, verschiedene Stoffe zur Mischung genommen wurden; nur insofern unterliegt dieser Schluss einer Einschränkung, als festgestellt werden muss, dass zur Herstellung der gewissen Mischung alle verwendeten Rohstoffe unbedingt notwendig sind; wären einzelne davon entbehrlich, so werden nur die unentbehrlichen Rohstoffe in Betracht gezogen. In diesem Falle ist daher $n = N = N - 1 + 1$

Erhalten wir jedoch mehrere Phasen, welche sowohl untereinander als von den ursprünglichen Körpern verschieden sind, so beweist uns die Existenz jeder neuen Phase die Existenz eines neuen, noch nicht vermuteten Bestandteiles der Rohstoffe. Kochen wir Quellwasser, so entweicht mit den Dampfblasen ein Gas, und es bildet sich ein Niederschlag: somit enthält das Quellwasser wenigstens drei verschiedene Bestandteile. Gekochtes Quellwasser, welches keinen Niederschlag mehr bildet, liefert beim Eindampfen einen nicht flüchtigen Rückstand, der uns einen vierten Bestandteil des Wassers repräsentiert. Wir setzen daher $n = N - 1 + r_0$.

Möglicherweise bemerken wir aber bei wiederholten Versuchen mit vermeintlich identischen Rohstoffen noch unabhängige Variationen in der Farbe, dem Geschmacke, dem Geruche u. s. w. einzelner Phasen. Dann schliessen wir, dass die Rohstoffe doch nicht gleichartig sind, sondern so viel weitere Bestandteile in unabhängig variabler Menge enthalten, als wir unabhängige Variationen der Eigenschaften bemerkt haben, wenn wir auch diese Bestandteile vorerst nicht kennen und ihre Menge nur durch die Wahl oder Mischung der Rohstoffe variieren können[1]).

[1]) Es darf hier an die Entdeckung des Thiophens erinnert werden, welche durch das Misslingen einer vermeintlichen Benzolreaktion veranlasst wurde.

Dies giebt dann sofort

$$n = N - 1 + r_0 + v_0,$$

wie es die transformierte Phasenregel verlangt.

Jede qualitative Analyse noch unbekannter Körper bewegt sich in dem hier ausgeführten Ideenkreise. Somit ist die Gibbssche Phasenregel im wesentlichen durchaus nicht neu, und sie kann in der transformierten Gestalt auf rein induktivem Wege abgeleitet werden; in ihrer Gibbsschen Form umfasst sie allerdings auch abhängige Variationen der physikalischen Parameter und abhängige Variationen des Gewichtsverhältnisses der Bestandteile und ist daher allgemeiner. Allein die letzterwähnten Variationen sind kaum jemals realisiert worden, denn dazu wäre z. B. ein überaus sorgfältiges Titrieren des Phasensystems nur zu dem Zwecke erforderlich, damit eine Phase nicht ihre Existenzbedingungen einbüsse. Der Einfluss der physikalischen Parameter wäre aber sicher auch richtig formuliert worden, wenn ihn die Chemie nicht absichtlich ignoriert hätte.

In der Anzahl der Bestandteile, welche in der Gibbsschen Phasentheorie in die Rechnung eingeführt werden, ist also eigentlich schon die Phasenregel enthalten. Aus obigen Darlegungen ergiebt sich auch deutlich, dass diese Anzahl bestimmt werden kann, ohne dass eine Kenntnis der Bestandteile selbst vorausgehen würde: die Natur derselben bleibt zunächst noch unbekannt.

VI. Wir können nun die mehrfach besprochenen Eigentümlichkeiten der chemischen Forschungsweise, von welcher wohl mit Recht gesagt wurde, dass sie mehr empfunden als klar durchblickt werden, etwas näher bezeichnen. Sie liegen, wenigstens bei analytischen Arbeiten, in der willkürlichen Variation der physikalischen Parameter Druck und Temperatur, sowie in der willkürlichen Variation der Mischungsverhältnisse jener Körper, aus welchen das Phasensystem dargestellt wurde; letztere Variationen sind natürlich nicht mit der Variation der Mischungsverhältnisse aller chemischen Bestandteile identisch, da wir ja zunächst noch mit Rohstoffen arbeiten. Man kann wohl sagen, die chemische Methode des Studiums von Phasensystemen bestehe darin, alle Umstände, welche von unserer Willkür abhängig sind, wirklich zu variieren und nur jene Resultate zu beobachten, welche von diesen Variationen (also von unserer Willkür selbst) unabhängig sind. Daher darf ein chemisches Rezept nie die mathematisch genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur oder bestimmter Gewichtsverhältnisse vorschreiben; die Produkte derartiger Rezepte mögen auf vielen Gebieten des prak-

tischen Lebens, z. B. der Medizin, nützlich sein, haben aber nicht den geringsten chemischen Wert. Die in diesen chemischen Forderungen dokumentierte Objektivität des Chemikers den Naturerscheinungen gegenüber kann wohl auch den impulsiven Widerspruch erklären, welchen meine Ansichten über die Quelle der stöchiometrischen Beziehungen in jedem Leser wecken dürften.

Das nächste Resultat dieser Forschungsweise ist die Bestimmung der Anzahl der Bestandteile. Sie ist offenbar die Maximalanzahl koëxistenzfähiger Phasen, wenn nur noch die physikalischen Parameter variiert werden, wie sich ergiebt, wenn man in der Phasenregel $v = n + 2 - r$ die Anzahl der Unabhängigen v gleich 2 setzt. Durch eine Reihe von Operationen kann man aus Stoffen, welche sich sonst vielleicht zu einer homogenen Masse vereinigen, eine grössere Anzahl von Phasen erhalten; aber diese Anzahl hat eine obere Grenze, deren Kenntnis an und für sich ein hohes Interesse beansprucht, da sie gleichzeitig ein Mass für die Anzahl Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit eines Phasensystems abgiebt.

Im Gegensatze zu der älteren analytisch-präparativen Richtung der „reinen“ Chemie stellt die moderne physikalisch-chemische Richtung einen Schritt zur Untersuchung solcher Phasensysteme dar, welche nur unter Einhaltung engerer Bedingungen existenzfähig sind, und welche früher unbeachtet blieben.

Die ältere chemische Richtung verdankt also ihr Bestehen einer weisen Beschränkung der Forscher in ihrer selbstgewählten Aufgabe. Sie zielt auf die Erkenntnis des Beständigsten im Wechsel der Erscheinungen.

Durch Feststellung der Anzahl Bestandteile eines Phasensystems betrachtet jedoch der Chemiker seine Aufgabe noch nicht als erledigt.

Variiert er die physikalischen Parameter oder die Gewichtsverhältnisse der Rohstoffe, so ändert sich im allgemeinen auch die Beschaffenheit aller Phasen. Hatte das Phasensystem als Ganzes n Bestandteile von bisher unbekannter Beschaffenheit, so hat im allgemeinen auch jede einzelne Phase n Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit. Diese Änderungen sind viel zu mannigfach, als dass sie in dem betrachteten Studium der Untersuchung durchblickt werden könnten; sie werden daher notgedrungen ignoriert, und es werden alle möglichen Variationen der Umstände mit oft bewunderungswürdiger Geduld und Ausdauer fortgesetzt, bis es gelingt, ein Phasensystem darzustellen, in welchem wenigstens einer Phase wenigstens eine Dimension stofflicher Veränderlichkeit abgeht. Die Möglichkeit solcher

Phasensysteme ist natürlich dem Spiele ihrer Naturkräfte zu verdanken; ihre Zusammenfassung in ein besonderes Gebiet des Wissens ist menschliches Werk.

Man könnte sich zur Ansicht verleitet fühlen, dass die Thatsache der gesagten Möglichkeit schon dadurch gegeben sei, dass ja in jedem der ursprünglichen N Körper, aus welchen ein Phasensystem gebildet wird, wenigstens ein besonderer Bestandteil angenommen werden müsse. Allein diese Bestandteile dürfen mit chemischen Bestandteilen im modernen Sinne durchaus nicht verwechselt werden; Stoffe, die wir gegenwärtig als „starke" und „verdünnte" Schwefelsäure bezeichnen, genügen schon, um als verschiedene Bestandteile zu gelten; es ist eben bei Feststellung der Anzahl Bestandteile die Wahl derselben im hohen Grade willkürlich (wie dies auch, allerdings von einem anderen Gesichtspunkte aus, von Gibbs betont wird[1]), nur macht sich die Freiheit der Wahl dem Chemiker als Ungewissheit unangenehm bemerkbar.

Variiert nun die Zusammensetzung einzelner Phasen z. B. mit dem Gehalt des Phasensystems an einzelnen Bestandteilen, so setzt der Chemiker jene Variation in positiver oder negativer Richtung so lange fort, bis die Phase ungeändert bleibt.

Irgend ein Mineral wird mit Wasser behandelt, wobei das Wasser seine Farbe, seinen Geschmack oder sonst eine Eigenschaft ändert: dann bringt der Chemiker immer neue und neue Quantitäten Wasser auf das Mineral, bis entweder alles gelöst wird oder ein unveränderlicher Rückstand zurückbleibt. Ein riechender Körper wird so lange an der Luft gelassen oder gar erwärmt, bis der Geruch verschwindet. Setzt man zu Quellwasser eine klare Auflösung von Kalk im Wasser, so bildet sich ein Niederschlag: somit setzt der Chemiker so lange Kalkwasser zu, bis ein Niederschlag nicht mehr gebildet wird. Ein ähnlicher Vorgang findet beim Kochen des Quellwassers statt: daher kocht es der Chemiker so lange, bis es keinen Niederschlag abscheidet. Erhitzt man Zinnfolie an der Luft, so bildet sich Zinnasche, und das Luftvolumen vermindert sich; folglich erhitzt der Chemiker entweder so lange Zinn an der Luft, bis das Zinn so vollständig verändert wird, als es auf diesem Wege möglich ist, oder aber er behandelt ein begrenztes Luftvolumen mit so viel Zinnfolie so lange und bei so hoch gesteigerter Temperatur, bis die gasförmige Phase sich nicht mehr weiter stofflich verändert.

---

[1]) Thermodynamische Studien von J. W. Gibbs, übersetzt von W. Ostwald. S. 76 und 110—111.

Es ist nun klar, dass ähnliche Prozesse sich auch selbstthätig in der Natur abspielen, und daher ist es kein Wunder, dass in der Natur auch Stoffe von konstanter Zusammensetzung vorkommen. Zugleich erhellt aber auch, dass man es hier häufig mit Verdünnungen gewisser Bestandteile ins unendliche zu thun hat. Das Auftreten unendlicher Grössen bei der thermodynamischen Verfolgung dieser Prozesse könnte also ebenso wenig Befremden erregen, als etwa die unendliche Entfernung des Schnittpunktes zweier parallelen Geraden in der Geometrie.

Mit diesen Ausführungen scheint mir die Frage nach den Eigentümlichkeiten der chemischen Methode des Studiums von Phasensystemen erledigt zu sein.

Es ist durch Beobachtung festgestellt worden, dass die Variationen in den Eigenschaften der Phasen eines bestimmten Phasensystems nur eine begrenzte Anzahl von Dimensionen aufweisen, und diese Beobachtung führte zur Unterscheidung physikalischer Änderungen von stofflichen. Als gewohnter Ausdruck derselben erscheint die Angabe der Anzahl Bestandteile. Allein später wurde auch bemerkt, dass einzelne Phasen eine geringere Anzahl Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit haben können als das Phasensystem, welchem sie angehören; diese Wahrnehmung liefert die Basis der chemischen Trennungsmethoden, und ihr theoretischer Ausdruck ist der Satz, dass die Bestandteile der Phasen ineinander nicht umwandelbar seien. Es ist ja klar, dass alle Körper gleichviel Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit besitzen müssten, wenn jeder Bestandteil in jeden anderen umwandelbar wäre.

Diese Wahrnehmungen machte sich das Phasenstudium zur Richtschnur; es wurde aus Gründen der Zweckmässigkeit (weil auf diese Weise eben die einfachsten und übersichtlichsten Verhältnisse geschaffen werden) zur Regel, alle möglichen Variationen eines Phasensystems so weit zu treiben, dass die schliesslich erhaltenen Phasen als einheitliche Körper, als Stoffe mit einer einzigen Dimension stofflicher Veränderlichkeit erscheinen. Damit wird nicht ausgeschlossen, dass diese Körper selbst noch zerlegbar seien, aber sie müssen aus dem bestimmten, präparierten Phasensystem mit einer konstanten, von den möglichen Variationen des Systems unabhängigen Zusammensetzung hervorgehen. Diese Einheitlichkeit der Phasen ist das Ziel, die ausdauernd fortgesetzte Variation der verfügbaren Parameter das charakteristische Mittel zur Erreichung desselben. Durch seine Anwendung wird die allgemeine Phasenlehre zur speziellen Phasenlehre, zur Chemie.

VII. Wir wollen nun zusehen, wie sich die Gibbssche Phasentheorie zu diesen Ausführungen verhält. Gibbs nimmt die Zustands-

gleichungen der r Phasen eines Systems als bekannt und gegeben an. Diese Voraussetzung ist nun in der Praxis des Chemikers sicher nicht erfüllt, denn es müssten früher alle möglichen Variationen der Phasen bezüglich ihrer Zusammensetzung durchgeführt sein, um die Zustandsgleichung empirisch feststellen zu können; dazu wäre die Kenntnis der Anzahl Bestandteile und wenigstens eine Annahme über deren Beschaffenheit nötig, während selbst die Anzahl der Bestandteile noch ihrer Feststellung harrt.

Setzt man aber mit Gibbs die Zustandsgleichungen der Phasen als bekannt und gegeben voraus, so kann man aus ihnen alle erforderlichen Gleichungen zur Bestimmung der Zusammensetzung aller vorhandenen Phasen unter gegebenen Bedingungen ableiten. Willkürlich bleibt dabei die Wahl der v Unabhängigen, und aus diesen können alle übrigen Werte bestimmt werden. Die eben erwähnten Gleichungen für die Zusammensetzung der Phasen sind je nach der Beschaffenheit der vorausgesetzten Zustandsgleichungen aller möglichen Formen fähig, und es ist nicht ausgeschlossen, dass sie eine überaus einfache Gestalt annehmen; es kann beispielsweise eine von den Phasen wenigstens in Bezug auf einen Bestandteil unveränderlich sein, oder zwei oder mehrere Bestandteile stehen trotz Variation der Unabhängigen in konstantem Verhältnis.

Dass nun dieser theoretisch zulässige Fall sehr häufig vorkommt, ist Erfahrungssache, an welcher die Präparierkunst des Chemikers natürlich keinen Anteil hat. Allein der Forscher nützt sie aus, indem er solche Fälle aufsucht und zum Gegenstande einer besonderen Wissenschaft, der Chemie, macht.

Doch ebenso wie in der Gibbsschen Phasentheorie aus den Zustandsgleichungen der Phasen Formeln für die Zusammensetzung der Phasen ableitbar sind, so müssen umgekehrt aus den empirischen Formeln für die Zusammensetzung die Zustandsgleichungen der Phasen gefunden werden können. Ich halte diesen Schluss für das wichtigste und fruchtbarste Resultat meiner Ansichten; reichen auch meine Kräfte nicht aus, um das (wesentlich mathematische) Problem selbst zu bewältigen, so bietet sich hier doch für Begabtere ein reiches Feld zur erfolgreichen Thätigkeit. Man hat längst wahrgenommen, dass die Zustandsgleichungen chemischer Individuen eine formelle Ähnlichkeit besitzen; man ist bei Gasen und Flüssigkeiten dahin gekommen, durch eine einzige Gleichung (nur mit von Fall zu Fall verschiedenen Konstanten) das ganze Verhalten unter verschiedenen physikalischen Umständen zu beschreiben, und hat sogar vermutet, dass eine einzige

solche Gleichung für alle chemischen Verbindungen gilt. Die Gesetze der korrespondierenden Zustände, die vielen Regelmässigkeiten in den physikalischen Eigenschaften analoger, besonders organischer Verbindungen, ja selbst die grandiosen Gesetze der Atomgewichtsperioden erscheinen damit in den Bereich des Erklärbaren gerückt.

VIII. Der Weg, auf welchem ich diese Ideen zunächst nutzbar zu machen suchte, sei im folgenden kurz angedeutet, da er immerhin ein interessantes Resultat ergeben hat, wenn ich auch von seiner weiteren Verfolgung abstehen musste; einem geübten Mathematiker dürfte er nicht so ganz ungangbar erscheinen wie mir. Wir wählen ein ganz einfaches Beispiel: Ein flüchtiger, einheitlicher Körper stehe in Berührung mit seinem Dampf. Dabei unterliegt bekanntlich die Dampfspannung einem Gesetze, welches mit Beibehaltung der Gibbsschen Bezeichnung durch folgende Formel[1])

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''}$$

gegeben ist.

Nun ist bei allen präparativen Arbeiten des Chemikers der Druck unabhängig von der Temperatur, weil der Chemiker beide Parameter in der Hand hat, und sie beide frei verändern will. Daher ist in dem speziellen Falle, welcher allein den Chemiker interessiert,

$$\frac{dp}{dt} = 0,$$

woraus entweder $\eta' = \eta''$ oder $v_1' - v'' = \infty$ folgt. Im ersten Falle sind beide Phasen identisch, im zweiten ist das spezifische Volumen des Körpers in einem der beiden Zustände unendlich gross, d. h. der Stoff ist nicht flüchtig.

In ganz ähnlicher Weise kann man ein Phasensystem mit zwei Bestandteilen in zwei Phasen annehmen und wird nach Gibbs feststellen können, wie sich die Zusammensetzung der Phasen z. B. mit der Temperatur ändert. Man erhält wieder einen analogen Ausdruck für z. B. dm'/dt in Form eines Bruches. Im Zähler erscheint eine Determinante mit Grössen z. B. $\left(\frac{\partial \mu_1''}{\partial t} - \frac{\partial \mu_1'}{\partial t}\right)$ und $\left(\frac{\partial \mu_1''}{\partial m_2''} + \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2'}\right)$, im Nenner erscheinen nur Grössen von der letzteren Form. Soll dann dm/dt null sein, so muss wieder entweder der Zähler null oder der Nenner unendlich sein.

Die erstere Lösung giebt die Folgerung, dass eine Überführung der Bestandteile aus einer Phase in die andere ohne Entropieänderung

[1]) Thermodynamische Studien, S. 117, Gleichung (131).

erfolgen müsse, und ist in der Thermodynamik wohl bekannt. Die zweite hat dagegen bisher keine Beachtung gefunden und besagt, dass das Potential eines Bestandteiles durch unendlich kleine Änderungen der Zusammensetzung um *endliche* Werte wachse, ähnlich wie etwa die Spannung eines absolut starren Körpers zu unendlichen Werten ansteigen würde, wenn man eine endliche Volumenverminderung desselben erzwingen wollte.

Man kann hier an die bloss „möglichen“ Bestandteile nach *Gibbs* denken, welche aus der Phase nicht abscheidbar sind, wohl aber von ihr aufgenommen werden können; indessen könnte man auch auf „unmögliche“ Bestandteile kommen, auf Stoffe, welche von der Phase unter keiner Bedingung aufgenommen werden. Auf jeden Fall handelt es sich hier um die *gegenseitige Unlöslichkeit* der Phasen, bezw. ihrer Bestandteile, und ist damit sicher auch ein richtiger Fingerzeig gewonnen: es ist doch gewiss unzweifelhaft, dass die chemischen Trennungsmethoden der Bestandteile auf der Ausnützung der Flüchtigkeit und absoluten Nichtflüchtigkeit, Löslichkeit und vollkommenen Unlöslichkeit beruhen.

Da diese Gegensätze nie so exakt auftreten dürften, als dies die Analyse voraussetzt, so wird damit auch der Zweifel angeregt, ob die auf Voraussetzung derselben basierten Sätze auch ganz exakte Geltung haben. Man könnte fragen, ob nicht die Transmutation der Elemente in sehr geringem Masse möglich sei, oder ob die stöchiometrischen Gesetze nicht vielleicht doch mit einem, wenn auch sehr geringen Fehler behaftet sein müssten. Solche Fragen sind aber derzeit gewiss noch nicht reif zur Diskussion.

Es ist überhaupt nicht notwendig, zum Behufe der Ableitung der stöchiometrischen Gesetze die Frage nach den thermodynamischen Vorbedingungen der konstanten Zusammensetzung zu behandeln, sondern es genügt, diese Konstanz als gegebene Thatsache in die Rechnung einzuführen, nur muss zugestanden werden, dass mit ihr die *Abhängigkeit der Zustandsgleichungen* der chemischen Präparate verknüpft ist. Diese Prämisse scheint mir aber oben genügend begründet worden zu sein.

IX. Die seit *Proust* als wesentliches Merkmal chemischer Verbindungen anerkannte Konstanz der Zusammensetzung wird von uns also dem Entwickelungsgange der Chemie entsprechend einfach als gegebene Thatsache in die *Definition* einer chemischen Verbindung aufgenommen; wäre die Chemie Phasenlehre im allgemeineren, *Berthollet*schen Sinne geblieben, so würde allerdings dieses Merkmal entfallen,

aber die ganze Chemie hätte auch eine von der gegenwärtigen total verschiedene Gestalt angenommen. Alle weiteren Eigenschaften der chemischen Präparate (Elemente und Verbindungen) sind, so weit sie den Phasen im allgemeinen nicht zukommen, aus den thermodynamischen Vorbedingungen jener Konstanz der Zusammensetzung abzuleiten, und dabei können auch Elemente als Phasen mit konstanter Zusammensetzung (natürlich mit einem einzigen Bestandteil) gelten.

Wir gehen also von den allgemeinen Phasengesetzen aus und spezialisieren den Fall, indem wir Schritt für Schritt die spezifisch chemischen Voraussetzungen anführen. Es liegt in der Natur dieses Vorganges, dass wir dabei nur solche Verbindungen betrachten werden, welche gemeinsam dargestellt werden können und somit sicher im thermodynamischen Gleichgewichte stehen; es können ja nur solche Stoffe präparative Beziehungen aufweisen. Es werden damit zunächst jene noch rätselhaften Fälle aus der Betrachtung ausgeschieden, welche von Duhem als „faux équilibres" bezeichnet werden.

Wir nehmen ein Phasensystem mit n Bestandteilen und r Phasen an, so dass wir über $v = n + 2 - r$ Unabhängige verfügen. Es wird dann die Zusammensetzung jeder Phase im allgemeinen variabel, und zwar eine Funktion der v Unabhängigen sein; indessen steht es uns frei, die Variationen der Unabhängigen absichtlich so zu führen, dass noch eine oder (je nach der Anzahl der Unabhängigen) mehrere willkürliche Zusatzbedingungen erfüllt werden. Eine solche Bedingung wäre z. B., dass eine von den Phasen im Verlaufe der Variationen stets einen gleichen Gehalt an einem bestimmten Bestandteile beibehalten soll. Durch jede solche Zusatzbedingung, welche willkürlich zu den natürlichen Bedingungen des Systems hinzugefügt wird, wird freilich die Zahl der unabhängig Variabelen künstlich um eine vermindert, und da wir nur v Unabhängige haben, dürfen höchstens v Zusatzbedingungen willkürlich gestellt werden.

Es wird indessen unserem Problem besser entsprechen, wenn wir die Zusatzbedingungen so formulieren, dass der Gehalt einer Phase an zwei Bestandteilen in konstantem Gewichtsverhältnis stehen soll; wäre also verlangt, dass eine Phase K Bestandteile in konstantem Verhältnis enthalte, so ist diese Bedingung $K - 1$ Bedingungsgleichungen gleichzuhalten.

Wir nehmen im ganzen h solche Bedingungen als gestellt an, wo $h \leqq v$, so dass wir noch über $V = v - h \geqq 0$ Unabhängige verfügen.

Ist $V = 0$, so wird es ein einziges System von Werten der ursprünglich unabhängigen v Parameter geben, bei welchen unseren $h = v$ will-

kürlichen Forderungen Genüge geleistet werden kann, und die Bestandteile der Phasen die gewissen gewünschten Gewichtsverhältnisse aufweisen. Ist $V = 1$, so wird man eine von den ursprünglich unabhängig variablen V Grössen beliebig variieren dürfen und gleichwohl die Variationen der übrigen künstlich so führen können, dass den Bedingungen genügt wird; diese Betrachtung kann ebenso für $V = 2$, $V = 3$ u. s. w. angestellt werden.

Wir setzen zunächst mit Gibbs voraus, dass die Zustandsgleichungen der r Phasen in Form von Fundamentalgleichungen[1]) gegeben und bekannt seien.

Ferner machen wir die Annahme, dass $h \leq r$ sei; es setzt dies nur eine genügende Anzahl von Bestandteilen bei relativ geringer Phasenzahl, also eine bedeutende Freiheit des Systems voraus. Damit erzielen wir zugleich, dass in dem Phasensystem keine Stoffmischung ungeändert in mehreren Phasen gleichzeitig vorkommen kann; damit ein Stoff in zwei Zuständen koëxistieren könne, muss der Druck eine ganz bestimmte Funktion der Temperatur sein. In unserem System hat also jede Phase ein anderes, teilweise oder völlig variables Mischungsverhältnis der Bestandteile.

Neben der Fundamentalgleichung gilt für jede Phase noch je eine Gleichung von der Form

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n\ ^2).$$

Wir können uns nun alle Verhältnisse des Systems zuerst ohne Rücksicht auf die h Zusatzbedingungen berechnet denken; durch die h Zusatzbedingungen werden dann h Parameter, welche früher unabhängig waren, abhängig. Denken wir uns die Berechnung zu Ende geführt, so können wir (während der Berechnung oder nach Abschluss derselben) h Parameter $t, p, \mu_1, \mu_2 \ldots \mu_{h-2}$ als Unbekannte behandeln, welche aus h Gleichungen der Phasen

$$\begin{aligned}
\varepsilon' &= t\eta' - pv' + \mu_1 m_1' + \mu_2 m_2' + \ldots + \mu_n m_n' \\
\varepsilon'' &= t\eta'' - pv'' + \mu_1 m_1'' + \mu_2 m_2'' + \ldots + \mu_n m_n'' \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varepsilon^h &= t\eta^h - pv^h + \mu_1 m_1^h + \mu_2 m_2^h + \ldots + \mu_n m_n^h
\end{aligned}$$

zu bestimmen sind. Ebenso könnten wir auch h Parameter $\mu_1 \mu_2 \ldots \mu_h$ als Unbekannte behandeln, und dieser Fall ist für uns sogar etwas vorteilhafter, weil wir ja später auf ein chemisches System übergehen

[1]) Thermodynamische Studien, S. 103 und 105 (Fussnote).

[2]) Thermodynamische Studien, S. 105, Gleichung (93).

wollen, und der Chemiker bei analytisch-präparativen Arbeiten Druck und Temperatur willkürlich variiert. In diesem Falle reduzieren wir unsere Gleichungen auf die Form

$$\begin{aligned}
\pi' &= \mu_1 m_1' + \mu_2 m_2' + \ldots + \mu_h m_h' \\
\pi'' &= \mu_1 m_1'' + \mu_2 m_2'' + \ldots + \mu_h m_h'' \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\pi^h &= \mu_1 m_1^h + \mu_2 m_2^h + \ldots + \mu_h m_h^h
\end{aligned}$$

und finden dann irgend eine von den zu bestimmenden Grössen μ, indem wir die Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1' \, m_2' \ldots\ldots m_h' \\ m_1'' m_2'' \ldots\ldots m_h'' \\ \ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots \\ m_1^h \; m_2^h \ldots\ldots m_h^h \end{vmatrix}$$

bilden und sie zum Nenner eines Bruches machen, dessen Zähler ebenfalls eine Determinante ist; letztere wird erhalten, wenn man in die obige Determinante für irgend eine Kolonne die gleichnamigen Grössen π setzt. Substituiert man auf diese Weise z. B. für die Kolonne $m_2' m_2'' m_2''' \ldots m_2^h$ die Grössen $\pi' \pi'' \ldots \pi^h$, so liefert der Bruch den Wert von μ_2''.

Es darf indessen bemerkt werden, dass dieser Ausdruck noch einer wesentlichen Vereinfachung fähig ist. Man darf alle Glieder einer Kolonne (oder Zeile) der Determinante durch eine willkürliche Grösse dividieren und diese als Faktor vor die Determinante setzen. Thut man das Gleiche im Zähler und Nenner, so fallen diese Faktoren ausser Betracht. Auf diese Weise sind wir in der Lage, in jeder Zeile und jeder Kolonne eine Grösse m durch die Einheit zu ersetzen, natürlich mit Ausnahme der letzten. Es können also im ganzen $2h - 1$ Gehalte in der Determinante durch Einheiten ersetzt werden. Um indessen die Wahl der Einheiten den einzelnen konkreten Fällen anpassen zu können, wollen wir vor der Hand von dieser Vereinfachung noch keinen Gebrauch machen.

X. Wir gehen nun von diesem allgemeinen, nur durch willkürliche Bedingungen eingeengten Falle über zu einem spezifisch chemischen Phasensystem, wo an Stelle der h willkürlichen Forderungen empirische Bedingungsgleichungen treten.

Dem entsprechend sind auch die „Bestandteile" ihrer Qualität nach weit enger bestimmt als im allgemeinen, wo nach Gibbs bloss „die Werte der Differentiale dm_1 dm_2 .... dm_n unabhängig sind und

jede mögliche Änderung in der Zusammensetzung der homogenen Masse zum Ausdruck bringen. . . . Sind die erwähnten Bedingungen erfüllt, so kann die Wahl der Stoffe, welche als die Bestandteile der zu betrachtenden Masse anzusehen sind, ganz nach Bequemlichkeit und unabhängig von allen Theorien betreffs der inneren Beschaffenheit der Masse erfolgen"[1]).

Es hat ja schon Gibbs einen Fall vorgesehen, in welchem die Wahl der Bestandteile, welche dem Chemiker zur Qual wird, nicht mehr willkürlich erfolgen darf. Er sagt[2]): „Betrachten wir aber das Gleichgewicht verdünnter Schwefelsäure mit dem Dampfe, welchen sie entwickelt, so werden wir nur zwei Bestandteile in der flüssigen Masse anzunehmen haben, nämlich Schwefelsäure (wasserfrei oder in irgend einem Wässerungszustande) und (das übrige) Wasser. Wenn wir aber Schwefelsäure im Zustande höchster Konzentration in Berührung mit einem Stoffe betrachten, welcher der Säure Wasser abgeben kann, so muss bemerkt werden, dass die Bedingung der Unabhängigkeit der Differentiale notwendig macht, die Schwefelsäure im Zustande höchster Konzentration als einen der Bestandteile zu betrachten."

Dieses Beispiel darf als Typus jener Fälle gelten, welche der Chemiker absichtlich aufsucht, um die „Bestandteile" von den experimentellen Ergebnissen vorgeschrieben zu erhalten. Ein Stoff, der aus einer Phase nicht mehr abgeschieden werden kann, kann nicht als ihr Bestandteil gelten. So wenig willkürlich nun die „Bestandteile" des Chemikers sind, so wenig sind nun aber auch die Zustandsgleichungen der aus ihnen gebildeten Verbindungen voneinander unabhängig.

Übergehen wir also von dem allgemeinen Falle zum speziell chemischen, so werden einerseits die h Bedingungsgleichungen, welche bisher willkürlich waren, zu experimentell festzustellenden Beziehungen in den Gewichtsverhältnissen der Bestandteile, andererseits entfällt aber die Voraussetzung, dass die r Zustandsgleichungen voneinander unabhängig sind. Somit fehlt uns mindestens eine Gleichung zur Bestimmung der h Potentiale, und jeder Versuch zur Berechnung derselben führt auf die unbestimmte Form 0/0. Unsere Zähler- und Nennerdeterminanten sind also gleich null. Betrachten wir zunächst die Nennerdeterminante

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1' & m_2' & \dots & m_h' \\ m_1'' & m_2'' & \dots & m_h'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_1^h & m_2^h & \dots & m_h^h \end{vmatrix} = 0,$$

[1]) Thermodynam. Studien, S. 76; siehe auch S. 110—111. [2]) l. c. S. 76.

es stellt diese gewiss ein höchst interessantes Gesetz dar. Doch wird es selbstverständlich in dieser Form nicht auf alle chemischen Prozesse anwendbar sein, sondern nur auf Reaktionen, welche bei der Darstellung von chemischen Präparaten in Frage kommen können. Das Gesetz hat ja hier zur Voraussetzung, dass Druck und Temperatur sowie wenigstens das Potential eines Bestandteiles unabhängig veränderlich seien, und ist bloss Ausdruck der Thatsache, dass unter analogen Umständen in einem physikalischen System nicht so viele Unabhängige vorhanden sein könnten.

Es wird auch unsere Null-Determinante noch durchaus nicht die Gewichtsmengen der eigentlichen Bestandteile der chemischen Verbindungen enthalten müssen; man wird ja im allgemeinen Falle, um die Bestandteile a und b in einer Phase im konstanten Gewichtsverhältnis zu erhalten, die Menge eines Bestandteiles c entsprechend regulieren können, und dann haben wir m_c in der Determinante, nicht aber m_a und m_b.

Aber auch dann, wenn wir gerade die Bestandteile der chemischen Verbindungen in den Ausdruck bringen (was uns ja frei steht), so wird die Determinante auch noch Gewichtsmengen von Bestandteilen aufweisen können, welche mit den V definitiven Unabhängigen variabel sind, und daher an der Konstanz der Zusammensetzung nicht teilnehmen.

Hier stellt sich nun die Erwägung ein, dass in einem zur Darstellung einer Verbindung geeigneten Phasensystem die nicht chemisch gebundenen Stoffe entfernt werden dürfen, ohne dass die Konstanz der Zusammensetzung der Präparate beeinträchtigt wird.

Es müssen also unter den Zustandsgleichungen der Phasen so viele Beziehungen existieren, dass alle die chemisch nicht gebundenen Bestandteile (sowie Überschüsse der in Bindung eintretenden) gleich null gesetzt werden dürfen, und trotzdem wenigstens noch Druck und Temperatur sowie ein Potential unabhängig veränderlich bleibt. Dieses veränderliche Potential ist für eine Darstellungsmethode charakteristisch, denn nach der Natur der chemischen Präparationsmethoden wird immer irgend ein Bestandteil im Überschusse sein und allmählich entfernt werden.

Hieraus folgt, dass wir schliesslich eine Determinante erhalten, in welcher nur die „chemisch gebundenen“ Mengen der Bestandteile auftreten, und diese Determinante ist gleich null.

Man kann indessen auch in einer etwas abweichenden Art schliessen. Wir können jeden vorkommenden Gehalt m a priori in zwei Teile zer-

legen, in einen chemisch gebundenen und einen freien; die Determinante kann dann in eine Summe von Determinanten transformiert werden, und ein Glied dieser Summe enthält ausschliesslich „gebundene“ Mengen. Wie wir später sehen werden, sollte richtiger von den chemisch reagierenden Mengen gesprochen werden; jedenfalls hat diese aus konstanten Werten gebildete Determinante einen konstanten Wert, und daher ist auch die Summe der Determinanten, in welchen variable Mengen vorkommen, konstant.

Diese variablen Mengen können aber auch null sein; daher sind die letzteren Determinanten in einem Grenzfalle einzeln gleich null, und im allgemeinen ist ihre Summe stets null. Aber auch die Determinante, welche bloss die chemisch gebundenen Mengen enthält, ist null.

Wir haben hier offenbar zwei Gesetze gefunden, von welchen eines die Massenverhältnisse der indifferenten Gemengteile und überschüssig vorhandenen Bestandteile des Phasensystems, das andere bloss jene der chemisch gebundenen Mengen derselben betrifft, und wollen dem letzteren unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Das Gesetz ist nur auf Fälle anwendbar, in welchen die Anzahl Phasen sich mit der Anzahl der Bestandteile deckt, doch wird es nicht schwer sein, von hier aus auf andere Fälle überzugehen.

Eine gewisse Unsicherheit bleibt noch über den Grad der Unbestimmtheit der Determinante bestehen, denn muss auch wenigstens ein Potential unbestimmt bleiben, so können doch auch mehrere unstimmt sein.

In konkreten Fällen wird aber die Determinante selbst über diesen Punkt Aufschluss geben, denn dann werden auch Subdeterminanten null sein.

Da jedes chemische Präparat wenigstens eine Darstellungsmethode besitzen muss, wird auch wenigstens eine Gleichung $\varDelta = 0$ für dasselbe existieren.

Wäre keines von den Potentialen μ unabhängig, so wird in einem analogen physikalischen Fall daneben mindestens noch der Druck abhängig sein, und wir erhalten für den chemischen Fall:

$$\begin{vmatrix} v' & m_1' & m_2' & \ldots\ldots & m^{h'} \\ v'' & m_1'' & m_2'' & \ldots\ldots & m_h'' \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots \\ v^h & m_1^h & m_2^h & \ldots\ldots & m_h^h \\ v^{(h+1)} & m_1^{(h+1)} & m_2^{(h+1)} & \ldots\ldots & m_h^{(h+1)} \end{vmatrix} = 0$$

Wird im allgemeinen Fall der Druck statt der Temperatur als unabhängig variabel angesehen, so dürfen an Stelle der Volumina $v' v'' \ldots v^{h+1}$ ebenso gut die Entropien $\eta' \eta'' \ldots \eta^{h+1}$ gesetzt werden, und es kann die Formel auch noch um eine weitere Phase erweitert werden und wird dann sowohl die Entropien η als die Volumina v aufnehmen können. Sie kann aber auch durch Verminderung der Phasenzahl vereinfacht werden, so dass nicht einmal alle Bestandteile in der Determinante erscheinen. Welche Formel anzuwenden sein wird, zeigt natürlich in speziellen Fällen der Vergleich der Phasenzahl mit der Anzahl Bestandteile.

Es kann hier passend der Unterschied der vorliegenden Theorie von der Gibbsschen, soweit sie chemische Erscheinungen betrifft, hervorgehoben werden.

Um von einem allgemeinen System zu einem chemischen zu gelangen, führt Gibbs h Bedingungsgleichungen unter den Bestandteilen ein, und erhält als Phasenregel $v = (n - h) + 2 - r$. Daher hat er auch „unabhängige Bestandteile" von den Bestandteilen überhaupt zu unterscheiden. Darnach lässt ein chemisches Phasensystem weniger unabhängige Variationen zu, als ein physikalisches System von gleich viel Bestandteilen, in welchem die Phasen sämtlich variable Zusammensetzung haben.

Hier vergleichen wir dagegen zwei Systeme mit gleichviel wirklich unabhängigen Bestandteilen, in welchen auch gleich viele Phasen konstante Zusammensetzung haben. Für das physikalische System ist

$$v = n + 2 - (h + r),$$

für das chemische setzen wir

$$v = n + 2 - (h + \varrho),$$

wo ϱ die Anzahl der unabhängigen Zustandsgleichungen ist. Da $\varrho > r$ ist, erscheint die Anzahl der zulässigen Variationen eines chemischen Systems grösser als jene des physikalischen. Die Beziehung $\varrho > r$ ist das charakteristische Merkmal der hier vertretenen Ansicht.

Wir wollen nun probeweise einige spezielle Fälle diskutieren. Eine wesentliche Vereinfachung ergiebt sich dabei in den Formeln, wenn die koëxistierenden Verbindungen nicht alle dieselben Bestandteile enthalten, weil dabei eine Reihe von m gleich null ist.

XI. Wir denken uns ein Phasensystem mit n Bestandteilen, welche n Verbindungen nach dem Schema

$$ab, bc, cd, \ldots mn, na$$

liefern. Jede Verbindung enthält also bloss zwei Bestandteile und jeder Bestandteil kommt nur in zwei Verbindungen vor, denn die Bestandteile

treten cyklisch in Kombination. Es kommen also $2n$ Gehalte in Frage, von welchen $2n-1$ gleich eins gesetzt werden dürfen, während sich der letzte aus der Nullsetzung der Determinante ergiebt. Die Determinante erhält die Form

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 1 \\ x & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

woraus $x = 1$ folgt.

Um die Bedeutung dieses Resultates genauer übersehen zu können, wählen wir ein Beispiel, von welchem wir allerdings annehmen müssen, dass es die erforderlichen Bedingungen bezüglich der Anzahl Beziehungen zwischen den Zustandsgleichungen erfüllt.

Wir betrachten die Koëxistenz der vier Verbindungen der Körper CaO, MgO, H_2O und CO_2 nämlich $CaO.CO_2$, $CaO.H_2O$, $MgO.H_2O$ und $MgO \cdot CO_2$, wobei natürlich die Formeln nur die Namen der Stoffe ersetzen, keineswegs aber stöchiometrische Beziehungen ausdrücken sollen. In demselben Sinne benutzen wir auch die Formeln an Stelle der Indices, so dass beispielsweise $m_{CaO}^{CaCO_3}$ die Menge Calciumoxyd in der betrachteten Menge Calciumkarbonat darstellt.

Wir haben dann

$$\begin{array}{lllll} m_{CaO}^{CaCO_3}\,\mu_{CaO} & + m_{CO_2}^{CaCO_3}\,\mu_{CO_2} & + \quad 0 & + \quad 0 & = \pi^{CaCO_3} \\ 0 & + m_{CO_2}^{MgCO_3}\,\mu_{CO_2} & + m_{MgO}^{MgCO_3}\,\mu_{MgO} & + \quad 0 & = \pi^{MgCO_3} \\ 0 & + \quad 0 & + m_{MgO}^{MgH_2O_2}\,\mu_{MgO} & + m_{H_2O}^{MgH_2O_2}\,\mu_{H_2O} & = \pi^{MgH_2O_2} \\ m_{CaO}^{CaH_2O_2}\,\mu_{CaO} & + \quad 0 & + \quad 0 & + m_{H_2O}^{CaH_2O_2}\,\mu_{H_2O} & = \pi^{CaH_2O_2} \end{array}$$

Nach der Theorie erhalten wir dann für reine chemische Verbindungen

$$\varDelta = \begin{vmatrix} m_{CaO}^{CaCO_3}, & m_{CO_2}^{CaCO_3}, & 0\;, & 0 \\ 0\;, & m_{CO_2}^{MgCO_3}, & m_{MgO}^{MgCO_3}, & 0 \\ 0\;, & 0\;, & m_{MgO}^{MgH_2O_2}, & m_{H_2O}^{MgH_2O_2} \\ m_{CaO}^{CaCO_3} & 0 & 0\;, & m_{H_2O}^{CaH_2O_2} \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$m_{CaO}^{CaCO_3} \,.\, m_{CO_2}^{MgCO_3} \,.\, m_{H_2O}^{CaH_2O_2} \,.\, m_{MgO}^{MgH_2O_2} = m_{CO_2}^{CaCO_3} \,.\, m_{CaO}^{CaH_2O_2} \,.\, m_{H_2O}^{MgH_2O_2} \,.\, m_{MgO}^{MgCO_3}$$

Wir machen nun $m_{CaO}^{CaCO_3} = m_{CaO}^{CaH_2O_2}$,

beziehen also die Zusammensetzung der beiden Calciumoxydverbindungen auf die gleiche Menge Kalk, ebenso

$$m_{CO_2}^{CaCO_3} = m_{CO_2}^{MgCO_3}$$

und weiter

$$m_{MgO}^{MgCO_3} = m_{MgO}^{MgH_2O_2}.$$

Wir nehmen also jenes Quantum Magnesiumkarbonat, welches ebensoviel CO_2 enthält, als CO_2 im Calciumkarbonat mit $m_{CO_2}^{CaCO_2}$ verbunden ist, und so viel Magnesiumhydroxyd, dass sein Magnesiagehalt gleich ist dem Magnesiagehalt der eben bestimmten Magnesiakarbonatmenge, und erhalten dann einfach

$$m_{H_2O}^{MgH_2O_2} = m_{H_2O}^{CaH_2O_2},$$

wie es dem Gesetz der einfachen, stöchiometrischen Proportionen entspricht.

XII. Da nun jede chemische Verbindung wenigstens zwei Bestandteile enthält, so muss man wohl schliessen, dass die Zustandsgleichungen gemeinsam darstellbarer chemischer Verbindungen wenigstens so viele Beziehungen untereinander aufweisen müssen, als es für das Gesetz der einfachen Proportionen nötig ist. Es ist aber auch möglich, dass die Anzahl dieser Beziehungen grösser ist, und also ein chemisches Phasensystem von r Verbindungen mit $n = r$ Bestandteilen noch mehrfach unbestimmt bleibt.

In diesem Falle werden nicht alle, in der Determinante über die Anzahl $2n = 2r$ auftretenden Gewichtsverhältnisse gleich null zu sein brauchen, und es werden Verbindungen mit mehr als nur zwei Bestandteilen auftreten können. Indessen werden diese überzähligen Grössen m nicht direkt bestimmbar sein.

Allein wegen der grösseren Unbestimmtheit des Problems werden auch mehr als r Phasen koëxistieren können, und man wird, wenn man die Phasen mehrfach zu r Phasen kombiniert, auch mehrere Gleichungen von der Form $\Delta = 0$ erhalten und hieraus alle die überzähligen Grössen bestimmen können.

Nun sind aber jene Glieder der Determinanten, welche schon als bekannt vorausgesetzt werden können, entweder gleich null, oder sie dürfen durch Einheiten ersetzt werden. Das Schlussresultat für alle noch zu bestimmenden Grössen ist also ein Ausdruck aus lauter ganzen Zahlen, und er muss entweder selbst eine ganze Zahl sein oder ein Quotient ganzer Zahlen: dann muss aber die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen bei passender Wahl der stofflichen Einheiten durch ganze Zahlen ausdrückbar sein. Diese Folgerung deckt sich offenbar mit dem Gesetze der multiplen Proportionen.

XIII. Wir wollen zunächst noch zu jenen Formeln zurückkehren, welche uns auf einfache Proportionen geführt haben.

Es ist klar, dass der aus der Determinante berechnete Wert x des letzten Bestandteiles nicht negativ sein darf; dies deckt sich aber mit der Forderung, dass bei cyklischer Kombination der Bestandteile $n = r$ eine gerade Zahl sein muss; denn macht man etwa $n = 3$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ x & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

so wird $x = -1$. In unserem früheren Beispiel wird also mit $CaCO_3$, $MgCO_3$ nicht auch eine Verbindung $MgO.CaO$ zusammen entstehen können. Damit wird aber der oft besprochene, unzweifelhafte, elektrochemische Gegensatz der Bestandteile binärer Verbindungen zum Ausdruck gebracht und auch sein Geltungsbereich genauer als üblich festgestellt.

Es setzt offenbar die Theorie für die Koëxistenz binärer Verbindungen bei Abwesenheit der freien Bestandteile voraus, dass wenigstens Druck, Temperatur und ein Potential unabhängig variabel seien. Dagegen dürfte jeder Chemiker geneigt sein anzunehmen, die vier Körper in unserem Beispiel $CaCO_3$, CaH_2O_2, $MgCO_3$ und MgH_2O_2 seien geneigt, sich irgendwie umzusetzen, so dass bloss drei Phasen übrig bleiben. Es könnte etwa Calciumkarbonat mit Magnesiumhydroxyd Calciumhydroxyd und Magnesiumkarbonat geben, da ja CaO zum Wasser eine grössere „Affinität" zu haben scheint als MgO.

Dann müsste zur Koëxistenz der vier Phasen ein bestimmter Druck als Funktion der Temperatur eingehalten werden, oder es müssten sich bei willkürlichem Druck die Potentiale der Bestandteile als bestimmte Grössen ergeben. Die Nullsetzung der Determinanten wäre unstatthaft, und die Ableitung der einfachen Proportionen wäre unmöglich. Die Theorie fordert also die freie Veränderlichkeit des Druckes.

Daraufhin wage ich die Voraussage, dass die genannten Körper unter jenen Verhältnissen, unter welchen sie gemeinsam entstehen können, in äquivalenten Mengen solche Volumina besitzen, so dass eine Reaktion derselben ohne Volumänderung verlaufen würde, also

$$V_{CaCO_3} + V_{MgO_3} = V_{CaH_2O_2} + V_{MgCO_3},$$

denn nach einem bekannten thermodynamischen Prinzipe würde eine Druckerhöhung jene Reaktion bewirken, welche ein kleineres Volumen der Produkte liefert, hier aber soll der Druck ohne Einfluss sein.

Allerdings ist das Beispiel vielleicht nicht ganz glücklich gewählt,

da besonders Calciumkarbonat bald nach seiner Bildung eine Änderung seines Zustandes, unter Annahme eines anderen (kleineren?) Volumens zu erleiden pflegt. Doch wird es nicht schwer sein zur Prüfung der Theorie in dieser Beziehung einwurfsfreie Beispiele zu finden.

In gleicher Weise lässt sich die Folgerung erschliessen, dass bei konstantem Druck aber variabler Temperatur keine Reaktion der binären Verbindungen erfolgen darf, und dass also eine Reaktion derselben ohne Wärmetönung verlaufen müsse.

Berücksichtigt man weiter, dass uns noch die Zähler-Determinanten mit den Grössen $\pi = \varepsilon - t\eta + pv$ zur Verfügung stehen, und führt man in dieselben die bereits gefundenen stöchiometrischen Beziehungen der binären Verbindungen ein, so ergiebt sich leicht

$$\pi' - \pi'' + \pi''' - \pi'''' = 0$$

oder, weil hier π gleich ist der Gibbsschen Funktion ζ,

$$\zeta' - \zeta'' + \zeta''' - \zeta'''' = 0$$

Man kann nun diese Beziehung auch weiter prüfen, indem man den Gleichgewichtsbedingungen noch eine besondere, willkürliche Bedingung hinzufügt, oder das Verhältnis je zweier unbestimmbaren Unbekannten als neue Bekannte einführt. Macht man so $\frac{\mu_2}{\mu_1} = x_2$ $\frac{\mu_3}{\mu_1} = x_3$ und $\frac{\mu_4}{\mu_1} = x_4$, so erhält man z. B.

$$x_2 = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\zeta'}{\mu'} - 1\right) & 0 & 0 \\ \left(\frac{\zeta''}{\mu'} - 1\right) & 1 & 0 \\ \left(\frac{\zeta'''}{\mu'} - 1\right) & 1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}}$$

$$x_2 = \left(\frac{\zeta'}{\mu'} - 1\right) \text{ oder } \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\zeta'}{\mu_1} - 1$$

und analog
$$\begin{cases} \zeta' = \mu_1 + \mu_2 \\ \zeta'' = \mu_2 + \mu_3 \\ \zeta''' = \mu_3 + \mu_4 \end{cases}$$

wie es der allgemeinen Formel[1])

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n$$

[1]) Thermodynamische Studien, S. 105, Gleichung (96).

entspricht, indem hier alle m entweder null sind oder als Einheiten genommen werden.

XIV. Um nun die prinzipiell erwiesene Möglichkeit der Ableitung multipler Proportionen aus der Theorie auch etwas näher zu erläutern, möge ein abstrakter Fall vorgeführt werden. Wir gehen wieder von vier Bestandteilen $a\ b\ c\ d$ aus und wollen ihre Verbindungen durch Ordnungsnummern bezeichnen. Für den Fall $a_1 b_1$, $b_2 c_2$, $c_3 d_3$ und $a_4 d_4$ fanden wir bereits, dass $a_1 = b_1 = b_2 = c_2 = c_3 = d_3 = d_4 = 1$ gesetzt werden darf, und dass sich dann $a_4 = 1$ ergiebt. Wir schreiben also schematisch

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ a_4 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad a_4 = 1.$$

Es sind nun auch Verbindungen $b_5 d_5$ und $a_6 c_6$ denkbar, und von diesen nehmen wir an, dass sie mit $a_4 d_4$ und $b_2 c_2$ gemeinsam entstehen können und ein System liefern, in welchem neben dem Druck und der Temperatur auch noch wenigstens ein Potential unbestimmt bleibt.

Wir erhalten auf diese Weise, indem wir b_5 und a_6 gleich der Einheit setzen (was offenbar erlaubt ist, weil die Determinante null bleibt, wenn alle Glieder einer Zeile durch b_5 oder a_6 dividiert werden):

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & d_5 \\ 1 & 0 & c_6 & 0 \end{vmatrix} = 0 \text{ und } c_6 . d_5 = 1.$$

Unter analogen Umständen soll auch die Beziehung gelten

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & d_5 \\ 1 & 0 & c_6 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0,$$

d. h. die Verbindungen $b_5 d_5$ und $a_6 c_6$ koëxistieren auch mit $c_3 d_3$ und $a_1 b_1$.

Hieraus ist $c_6 \quad = d_5$

und mit $c_6 . d_5 = 1$

erhält man $c_6 \quad = d_5 = 1$

Nun existiere auch eine Verbindung $a_7 c_7 d_7$, und die möglichen Bildungsprozesse bei Gegenwart der bisher angeführten Stoffe seien durch die Gleichungen

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & c_7 & d_7 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{und} \quad \begin{vmatrix} 1 & c_7 & d_7 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

gegeben; dabei wurde $a_7 = 1$ gesetzt, wie dies ersichtlicherweise erlaubt ist. Diese Beziehungen geben

$$d_7 = c_7 + 1 \quad \text{und} \quad c_7 = 1, \quad \text{somit} \quad d_7 = 2.$$

Würde man also als Bezeichnungen für die als Einheiten der Bestandteile angenommenen Mengen die Zeichen A, B, C und D einführen, so wären die Äquivalentformeln für unsere sieben Verbindungen

$$AB,\ BC,\ CD,\ AD,\ BD,\ AC,\ ACD_2.$$

Es dürfte wohl die hier beispielsweise gegebene Ableitung eines multiplen Äquivalentverhältnisses insofern auf Widerstand stossen, als sie eine ganze Reihe Prämissen bezüglich der Eigenschaften gewisser Phasenkomplexe erfordert.

Indessen scheint mir gerade in dieser Eigentümlichkeit meiner Theorie ein Vorzug derselben zu liegen, denn sie zwingt uns, Verhältnisse zu studieren, um welche sich bisher kaum jemand gekümmert hat. Es giebt vielleicht keine Kombination von ganzzahligen Äquivalenzverhältnissen, welche nicht durch ein Beispiel aus der Chemie belegt werden könnte; da also allen erdenklichen Zahlenverhältnissen die Möglichkeit der Existenz zugesprochen werden muss, sind auch eine Unzahl von Prämissen nötig, um auf ein ganz bestimmtes Verhältnis zu kommen. Es wird gewiss eine dankbare Aufgabe sein, systematisch alle möglichen Fälle dieser Art durchzunehmen, die für sie nötigen Voraussetzungen übersichtlich zu ordnen und womöglich in eine einfache Formel zu bringen. Doch bin ich in dieser Hinsicht noch nicht eben weit gekommen, weil es mir noch an Zeit gemangelt hat. Die versuchsweise Fortsetzung eines schematischen Beispieles wäre aber wohl zwecklos.

Wir wollen noch kurz jener Nulldeterminanten gedenken, welche in den Zählern unserer Brüche stehen, durch welche die Potentiale μ ausgedrückt erscheinen.

Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dozenten M. Lerch in Prag lautet der allgemeinste Satz über Nulldeterminanten dahin, dass es Faktoren geben müsse, welche mit den Gliedern je einer Zeile (oder Kolonne) multipliziert die Summe Null geben. Wäre beispielsweise

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & \dots & n_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & n_2 \\ \vdots \\ a_n & b_n & c_n & \dots & n_n \end{vmatrix} = 0,$$

so giebt es n Faktoren λ, welche den Gleichungen

$$\begin{array}{l} a_1 \lambda_a + b_1 \lambda_b + c_1 \lambda_c + \ldots . n_1 \lambda_n = 0 \\ a_2 \lambda_a + b_2 \lambda_b + c_2 \lambda_c + \ldots . n_2 \lambda_n = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_n \lambda_a + b_n \lambda_b + c_n \lambda_c + \ldots . n_n \lambda_n = 0 \end{array}$$

genügen, oder aber es darf auch gesetzt werden

$$\begin{array}{l} a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2 + a_3 \lambda_3 + \ldots . + a_n \lambda_n = 0 \\ b_1 \lambda_1 + b_2 \lambda_2 + b_3 \lambda_3 + \ldots . + b_n \lambda_n = 0 \\ c_1 \lambda_1 + c_2 \lambda_2 + c_3 \lambda_3 + \ldots . + c_n \lambda_n = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2 + n_3 \lambda_3 + \ldots . + n_n \lambda_n = 0 \end{array}$$

Nun haben wir auch Nulldeterminanten, in welchen die Grössen π an Stelle der Gehalte $a, b \ldots . n$ stehen; es ist notwendig und hinreichend, dass diese Grössen π ebenfalls der Gleichung

$$\pi_1 \lambda_1 + \pi_2 \lambda_2 + \pi_3 \lambda_3 + \ldots . + \pi_n \lambda_n = 0$$

entsprechen.

Wendet man diesen Satz auf das oben herangezogene Beispiel an, wo die Verbindungen

$$AB,\ BC,\ CD,\ AD,\ BD,\ AC,\ ACD_2$$

in bestimmten Koëxistenzverhältnissen angenommen wurden, so erhält man die Gleichungen

$$\begin{array}{llllllll} \pi_1 - \pi_2 + \pi_3 - \pi_4 & & & & = 0 \\ \quad\ \pi_2 \quad\ + \pi_4 - \pi_5 - \pi_6 & & & & = 0 \\ \pi_1 \quad\ + \pi_3 \quad\ - \pi_5 - \pi_6 & & & & = 0 \\ \pi_1 - \pi_2 \quad - 2\pi_4 \quad\quad + \pi_7 & & & & = 0 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \pi_6 - \pi_7 + 2\pi_8 & & & & = 0 \end{array}$$

aus welchen eventuell 4 Unbekannte eliminiert werden können. Es ergiebt sich

$$\begin{aligned} \pi_4 &= \pi_1 - \pi_2 + \pi_3 \\ \pi_6 &= \pi_1 + \pi_3 - \pi_5 \\ \pi_7 &= \pi_1 - \pi_2 + 2\pi_3 \\ \pi_8 &= \frac{-\pi_2 + \pi_3 + \pi_5}{2}. \end{aligned}$$

Es haben indes die obigen Gleichungen noch einen tieferen Sinn. Da in jeder Kolonne der Determinanten derselbe Bestandteil (in verschiedenen Verbindungen) steht, und die Summe der Gehalte je eines Bestandteils bei einer Reaktion algebraisch null sein muss, so stellen die numerischen Koëffizienten der Grössen π die Anzahl der reagierenden Äquivalente dar.

In der vorletzten Zeile finden wir

$$\pi_1 - \pi_2 - 2\pi_4 + \pi_7 = 0,$$

und dieser Gleichung entspricht die chemische Umsetzungsgleichung

$$AB + ACD_2 = BC + 2AD,$$

nur ist diese Reaktion umkehrbar, kann also auch in umgekehrter Richtung gelesen werden; nebstdem ist sie unabhängig von Druck und Temperatur und sogar unabhängig von wenigstens einem Potential der Bestandteile a, b, c oder d.

Analog wird, entsprechend der Gleichung

$$\pi_6 - \pi_7 + 2\pi_8 = 0$$
$$AC + 2D = ACD_2.$$

Es verdient bemerkt zu werden (obwohl es an und für sich klar ist), dass die Grössen λ ebenfalls durch ganze Zahlen ausdrückbar sein müssen, sobald die Zusammensetzung der Verbindungen durch Äquivalente, d. h. durch besondere Einheiten für jeden Bestandteil ausgedrückt wird.

XV. Die vorstehend betrachtete λ-Gleichung der Null-Determinanten sowie die bemerkte Bedeutung der Faktoren λ (sie sind die in unseren Reaktionsgleichungen üblicherweise vor das chemische Zeichen gesetzten Zahlen) setzt uns in den Stand, einige weitere stöchiometrische Gesetze leicht und rasch abzuleiten.

Bleiben wir zunächst noch bei jenen chemischen Prozessen, bei welchen wenigstens drei Unabhängige in Betracht kommen, so sieht man leicht, dass wir nicht gezwungen sind allemal Druck und Temperatur zu den Unabhängigen zu zählen. Es können also entweder die Entropien oder die Volumina an Stelle irgend einer Kolonne der Null-Determinante treten, und daher müssen sie selbst auch der λ-Gleichung genügen.

Nun befasst sich die Chemie nicht ausschliesslich mit der Reindarstellung von Präparaten aus den natürlichen Rohstoffen, sondern es werden auch die so gewonnenen Körper selbst in neue und neue Wechselwirkungen gebracht, und es können so Phasensysteme entstehen, in welchen die Anzahl der Unabhängigen kleiner als drei wird.

Wir würden beispielsweise ein solches System erhalten, wenn wir zu den Stoffen $CaCO_3$, CaH_2O_2, $MgCO_3$ und MgH_2O_2 noch CaO oder MgO, CO_2 oder H_2O (Dampf) als Phase hinzufügen und eine Reaktion derselben mit den Verbindungen in Betracht ziehen. Es können auf diese Weise sogar Systeme mit einer einzigen Unabhängigen gebildet werden, wie CaO, $CaCO_3$, CO_2. Die zugehörigen Gleichungen wurden schon

früher angeführt, sie sprechen durch Nullsetzung der zugehörigen Determinante jedesmal den Satz aus, dass ein analoges physikalisches System wenigstens eine Unabhängige weniger hätte.

Da bei allen chemischen Arbeiten ausnahmslos die Temperatur unabhängig variiert wird, so müssen die Entropien der reagierenden Massen immer der λ-Gleichung entsprechen, vorausgesetzt, dass die Reaktion umkehrbar ist. Dagegen wird es Reaktionen geben können, bei welchen der Druck abhängig ist und somit die Volumina der λ-Gleichung nicht unterliegen.

Die hierbei aktiven Stoffe entstammen aber notwendig gewissen Darstellungsmethoden, und bei diesen muss die λ-Gleichung auch für die Volumina gelten.

Bei den Darstellungsmethoden können aber (wie überhaupt) die Volumina der reagierenden Mengen sehr verschieden sein, besonders wenn es sich um nicht flüchtige Stoffe einerseits, um Gase andererseits handelt; in erster Annäherung dürfen also die Volumina der nicht flüchtigen Verbindungen gleich null gesetzt werden. Die flüchtigen Stoffe werden als einzelne Phase auftreten und ihr Volumen von der Reaktion unabhängig erscheinen.

Nun wird man sich die beteiligten nicht flüchtigen Stoffe als halb durchlässige Wände verwendet denken dürfen, und so die Gase getrennt und unter verschiedenem Druck stehend erhalten. Hier werden offenbar in die λ-Gleichung der Volumina an Stelle der Volumina die Produkte $p'v'$, $p''v''$ u. s. w. zu stehen kommen, weil die Summe der Arbeiten null bleiben muss. Da ein Druck unabhängig variabel ist, müssen auch die Produkte pv für konstante Temperatur annähernd konstant sein und in einfachen Zahlenverhältnissen (entsprechend der λ-Gleichung) stehen.

Gehen wir mit diesen Ergebnissen auf Reaktionen über, bei welchen der Druck nicht mehr unabhängig ist, so werden die beteiligten Gase bezüglich der Produkte pv abermals in einfachen Zahlenverhältnissen beteiligt erscheinen. Nur werden diese Zahlenverhältnisse nicht mehr mit der λ-Gleichung der Bestandteile der zugehörigen Reaktion identisch sein müssen, weil ja früher eine ganze Reihe von λ-Gliedern (entsprechend den nicht flüchtigen Stoffen) ausgefallen ist.

Nun kommt unseren λ-Faktoren selbst ein verschiedener Zahlenwert je nach den gewählten Masseneinheiten der reagierenden Bestandteile (je nach den Äquivalenten) zu, und man wird immer in der Lage sein, die Äquivalente so zu wählen, dass die λ-Faktoren der Druckvolumina mit jenen der Bestandteile sich entweder decken oder doch zu ihnen wenigstens in einfachen Zahlenverhältnissen stehen. Die so bevorzugten

Äquivalentverhältnisse spielen als Atom- und Molekulargewichte in der atomistischen Chemie eine besondere Rolle.

Die einfachen numerischen Beziehungen der Druckvolumina kennt die Chemie im Gewande des Satzes von Avogadro. Da bei ihrer Ableitung messbare Volumina (jene der nicht flüssigen Reagentien) gleich null gesetzt werden, so kann das Gesetz nicht exakte Geltung beanspruchen. Ebenso wenig kann die Formel $pv =$ konst. bei konstanter Temperatur streng richtig sein. Auch die Beziehung $p/t =$ konst. ist nur dann exakt, wenn als konstantes Volumen nicht jenes des Gases allein, sondern jenes des ganzen chemischen Systems gesetzt wird, aus welchem das Gas in umkehrbarer Weise darstellbar ist.

Wir können nun noch von einer besonderen Eigenschaft der nicht flüchtigen Stoffe Nutzen ziehen: ihre Entropie ist nämlich vom Drucke so gut wie unabhängig. Ihre umkehrbaren Reaktionen mit mehr als einer Unabhängigen werden also ohne Wärmetönung verlaufen, und es werden (entsprechend den λ-Gleichungen) die Wärmetönungen selbst dann noch in einfachen Zahlenverhältnissen stehen, wenn wir auf Reaktionen übergehen, welche schon aus dem Rahmen unserer Untersuchung fallen, weil sie nicht mehr umkehrbar sind. Anzeichen für solche Beziehungen liegen auch vor und sind von Thomsen mehrfach erwiesen worden; wird man die für diesen Satz erforderlichen Einschränkungen genau beachten, so wird wohl auch seine Übereinstimmung mit den empirischen Daten eine befriedigendere werden als bisher.

Unter der gleichen Einschränkung auf nicht flüchtige Stoffe, also unter der Voraussetzung, dass die Entropie der beteiligten Reagentien nur noch von der Temperatur abhängt, wird man die einfachen λ-Beziehungen auch auf die spezifischen Wärmen übertragen dürfen, und es werden dann auch selbst bei nicht umkehrbaren Reaktionen neben der Beziehung $\Sigma\lambda\sigma = 0$ die Äquivalente der Bestandteile so gewählt werden können, dass jedem (bevorzugten) Äquivalentgewichte die gleiche spezifische Wärme σ entspricht. Man kennt diese Beziehungen in der Form des Dulong-Petitschen Gesetzes sowie der übrigen wohlbekannten Sätze über die spezifische Wärme und hat die Gleichheit der spezifischen Wärmen zweckmässig bei den letzten Bestandteilen, den Elementen, durch passende Wahl der Äquivalente hergestellt, und so abermals „Atomgewichte“ erhalten.

Es liegt an den erforderlichen Prämissen, dass die beiden Anhaltspunkte für die Bevorzugung gewisser Äquivalentgewichte nicht leicht zu Widersprüchen führen können, weil es wenige Stoffe geben wird, welchen auf beiden Wegen beizukommen wäre. Indessen liegen z. B.

bei Beryllium entschieden divergente Weisungen vor, deren Aufklärung nach meiner Theorie nicht schwer werden dürfte.

Ein näheres Studium der zwischen den Zustandsgleichungen der Elemente bestehenden Beziehungen wird zweifellos auch die Valenzlehre in ihrer jetzigen oder vielleicht auch einer wesentlich verbesserten Form ergeben müssen. Ich habe bereits in dieser Richtung verlässliche Anhaltspunkte gewonnen, wünsche mich aber mit dem Gegenstande noch eingehender zu beschäftigen.

An Stelle des Druckes können auch andere physikalische Parameter in Betracht gezogen werden, und werden sich dann z. B. die Gesetze der osmotischen Erscheinungen, sowie der Elektrolyse ergeben müssen, doch habe ich mich auch mit diesem Gegenstande noch nicht eingehender befassen können.

XVI. Die hier gegebenen Darlegungen können allerdings noch nicht genügen um die altgewohnte, atomistische Betrachtung der chemischen Prozesse gänzlich entbehrlich zu machen. Indessen ist in dem Satze, dass die Zustandsgleichungen der chemischen Präparate untereinander in gewissen Beziehungen stehen müssen, das Fundament zu einer ganz neuen Auffassung der Chemie gegeben. Sie erscheint bloss als ein Zweig der allgemeinen, Gibbsschen Phasenlehre.

Ich habe trotz der fast allen älteren Chemikern eigenen, geringen mathematischen Schulung aus jenem Satze eine Reihe stöchiometrischer Gesetze ableiten können; in geschickteren Händen wird meine Theorie ihre ältere Schwester gewiss bald weit überflügeln. Schon jetzt kann eine Reihe von Punkten bezeichnet werden, deren Behandlung sich der atomistischen Hypothese völlig entzieht, und ich möchte hier besonders die Volumbeziehungen der festen Reagentien zu den Abweichungen der von ihnen gelieferten Gase vom idealen Gasgesetze $pv = RT$ namhaft machen.

Kladno, am 4. Oktober 1895.

Ueber die Geschwindigkeit intramolekularer Reaktionen bei raumisomeren Oximen.

Von

H. Ley.

(Mit 1 Figur im Text.)

Nach den Untersuchungen von Hantzsch existieren bekanntlich die der allgemeinen Formel $RCH.(NOH)$ entsprechenden Aldoxime in den beiden stereoisomeren Formen:

$$\begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ HO-N \end{matrix}$$

als Syn- und Antialdoxime.

Je nach der Beschaffenheit des Radikals R ist entweder die Syn- oder die Antiform die begünstigte bezw. existenzfähige. So ist bei den für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommenden aromatischen Aldoximen in der Synkonfiguration die labile, in der Antikonfiguration die stabile Gleichgewichtslage repräsentiert.

Diese Unterschiede in der Konfiguration der Aldoxime bedingen nun ganz bestimmte Reaktionen, welche sich daraus erklären, dass bei den beiden stereoisomeren Formen bald das Radikal R, bald der Aldehydwasserstoff in die Wirkungssphäre der Hydroxylgruppe tritt. So ist es erklärlich, wenn nur die Synaldoxime durch gewisse Reagentien glatt in Nitrile zerfallen:

$$\begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH, \end{matrix}$$

während die Antialdoxime unter denselben Bedingungen diese Zersetzung nicht zeigen.

Eine andere Reaktion geht aus der gewissen Synaldoximen innewohnenden Tendenz hervor, intramolekular in den Zustand des stabilen Gleichgewichts, d. h. in die Antikonfiguration überzugehen:

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Diese beiden Vorgänge kann man zweckmässig als „intramolekulare Nitrilbildung" und „intramolekulare Umlagerung" der Synaldoxime unterscheiden. Beide Reaktionen verlaufen besonders glatt bei den Acetylderivaten der Synaldoxime: $\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array}$, Körper, in denen sich die Eigenschaften der freien Oxime besonders scharf wiederspiegeln.

Die erstere dieser Reaktionen ist schon früher von Hantzsch[1]) zum Gegenstand einer dynamisch-chemischen Studie gemacht worden, um einen spezifischen Einfluss des Radikals R auf die Geschwindigkeit der Nitrilbildung festzustellen. Diese vorliegende Arbeit bildet in ihrem ersten Teile insofern eine Fortsetzung jener früheren, indem auch der Einfluss der Temperatur auf den zeitlichen Fortschritt der Reaktion berücksichtigt worden ist, andererseits hat sie in ihrem zweiten Teile auch die zweite der angeführten Reaktionen auf ihren Verlauf untersucht, was besonders schon deshalb von Interesse sein musste, als bislang intramolekulare Umlagerungen weniger Gegenstand messender Untersuchungen geworden sind.

Beide in Betracht kommenden Reaktionen, sowohl die intramolekulare Nitrilbildung, als auch die intramolekulare Umlagerung sind Prozesse erster Ordnung, bei denen nur ein einziger Stoff einer zu messenden Veränderung unterworfen ist, und bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K.(a - x)$$

entspricht. Durch Integration ergiebt sich für die Geschwindigkeitskonstante der bekannte Wert: $K = \frac{1}{t} \, l \, \frac{a}{a-x}$, wo a die ursprünglich vorhandene, x die nach t Minuten umgewandelte Stoffmenge bedeutet. Wie gewöhnlich, wurden auch hier statt der natürlichen die Briggschen Logarithmen verwendet; die Konzentration der Zersetzungsflüssigkeit war in allen Fällen $^1/_{100}$-normal, es ist also in der Formel überall $a = 0{\cdot}01$ zu setzen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 509, 1894.

I. Die Geschwindigkeit der intramolekularen Nitrilbildung.

Als Mittel, welches die Zersetzung der Synaldoximacetate in Nitril und Essigsäure bewirkt, wurde nach dem Vorgange von Hantzsch Wasser angewandt, d. h. die Synaldoximacetate wurden bei verschiedenen Temperaturen in wässerig-alkoholischer Lösung sich selbst überlassen. Es wurde hierbei genau nach der von Hantzsch angegebenen Methode verfahren, auf welche hier verwiesen sei. Auch über die Darstellung der Synaldoximacetate findet man in dieser vorher citierten Arbeit das wesentlichste; es werde daran erinnert, dass diesem Teile der Arbeit eine besondere Sorgfalt zugewendet werden musste, da nur absolut reine Präparate der Messung genügten.

Von Hantzsch sind die Werte der Konstanten bei 25° ermittelt worden.

Bei niederen Temperaturen verläuft der Prozess der Nitrilbildung ausserordentlich langsam, weshalb bei unterhalb 25° liegenden Temperaturen keine Messungen vorgenommen wurden. Durchschnittlich bewegen sich die Bestimmungen der Konstanten in dem Intervall von 25—60°, in einem Falle wurde die Zersetzung auch bei 70° ermittelt.

Wie leicht einzusehen, wird bei relativ hohen Temperaturen die Genauigkeit, wie bei allen derartigen Messungen, infolge gewisser Störungen, die sich hauptsächlich auf die praktische Ausführung der Bestimmung beziehen, beeinträchtigt; trotzdem zeigen die gewonnenen Resultate, dass auch bei höheren Temperaturen die Reaktion der Nitrilbildung völlig einheitlich verläuft.

Die Untersuchung beschränkte sich auf die in Parastellung substituierten aromatischen Aldoxime, da in der Regel nur deren Acetylderivate in für vorliegende Messung genügend reinem Zustande darstellbar sind. Neben der Stammsubstanz, dem Benzaldoxim, gelangten Anisaldoxim, die $3\,p$-hologensubstituierten Benzaldoxime, schliesslich Thiophenaldoxim zur Untersuchung.

1. Benzsynaldoximacetat,

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3. \end{array}$$

Bei 25° ergab die Messung von Hantzsch: $K_{25} = 0{\cdot}000552$.

Bestimmung bei 30°.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
30	0·000704	0·009296	0·03170	0·001057
60	0·001431	0·008569	0·06707	0·001116
90	0·002014	0·007986	0·09767	0·001085

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
150	0·003130	0·006870	0·16304	0·001087
210	0·004149	0·005851	0·23276	0·001108
270	0·005071	0·004929	0·30724	0·001139
330	0·005653	0·004347	0·36181	0·001096
390	0·006381	0·003619	0·44141	0·001132
			Mittel	0·001103

Zweite Reihe.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
30	0·000752	0·009248	0·03395	0·001132
60	0·001383	0·008617	0·06464	0·001077
90	0·002062	0·007938	0·10029	0·001114
			Mittel	0·001108
			Mittel aus beiden Bestimmungen	0·001106.

Bestimmung bei 45°.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
10	0·001165	0·008835	0·05379	0·005379
21	0·002353	0·007647	0·11651	0·005548
30	0·003178	0·006822	0·16609	0·005536
40	0·003955	0·006045	0·21860	0·005465
50	0·004683	0·005317	0·27433	0·005487
60	0·005265	0·004735	0·32468	0·005411
80	0·006308	0·003692	0·43274	0·005409
			Mittel	0·005462

Bestimmung bei 50°.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
30	0·003979	0·006021	0·22033	0·007344
40	0·004950	0·005050	0·29671	0·007418
55	0·006017	0·003983	0·39979	0·007269
70	0·006891	0·003109	0·50738	0·007248
80	0·007473	0·002527	0·59739	0·007467
100	0·008152	0·001848	0·73330	0·007333
			Mittel	0·007347.

2. Anissynaldoximacetat:

$$\begin{array}{c} CH_3.O.C_6H_4.C.H \\ \| \\ N.OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3.O.C_6H_4.C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3 \end{array}.$$

Die frühere Bestimmung bei 25° lieferte den Wert: $C_{25} = 0{\cdot}000410$.

Bestimmung bei 40°.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
20	0·001159	0·008841	0·05350	0·002675
35	0·001835	0·008165	0·08804	0·002516
60	0·002995	0·007005	0·15459	0·002577
80	0·003671	0·006329	0·19866	0·002483
100	0·004492	0·005508	0·25901	0·002590
160	0·006038	0·003962	0·40209	0·002513
			Mittel	0·002559

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
		Zweite Reihe.		
20	0·001111	0·008889	0·05115	0·002558
60	0·003043	0·006957	0·15758	0·002626
80	0·003767	0·006233	0·20530	0·002568
100	0·004540	0·005460	0·26281	0·002628
160	0·006134	0·003866	0·41274	0·002579
			Mittel	0·002592
		Mittel aus beiden Bestimmungen		0·002576

Bestimmung bei 45°.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
20	0·001787	0·008213	0·08550	0·004275
35	0·002801	0·007199	0·14273	0·004078
45	0·003478	0·006522	0·18562	0·004125
55	0·004009	0·005991	0·22250	0·004046
60	0·004347	0·005653	0·24772	0·004129
80	0·005158	0·004842	0·31587	0·003948
105	0·006279	0·003721	0·42934	0·004089
120	0·006714	0·003286	0·48333	0·004028
150	0·007535	0·002465	0·60818	0·004055
			Mittel	0·004086
		Zweite Reihe.		
15	0·001401	0·008599	0·06555	0·004370
35	0·002898	0·007102	0·14862	0·004246
43	0·003526	0·006474	0·18883	0·004345
60	0·004444	0·005556	0·25524	0·004254
			Mittel	0·004306
		Mittel aus beiden Reihen		0·004196

Bestimmung bei 50°.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{x}{a-x}$	C
11	0·001546	0·008454	0·07294	0·006631
20	0·002608	0·007392	0·13124	0·006562
30	0·003623	0·006377	0·19538	0·006513
35	0·004154	0·005846	0·23314	0·006661
40	0·004540	0·005460	0·26281	0·006570
50	0·005313	0·004687	0·32911	0·006582
70	0·006521	0·003479	0·45855	0·006551
90	0·007342	0·002658	0·57545	0·006394
			Mittel	0·006558
		Zweite Reihe.		
10	0·001401	0·008599	0·06555	0·006555
20	0·002657	0·007343	0·13413	0·006707
30	0·003719	0·006281	0·20197	0·006732
60	0·006279	0·003721	0·42934	0·007156
90	0·007438	0·002562	0·59142	0·006572
			Mittel	0·006764
		Mittel aus beiden Reihen		0·006661

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 60°		
6	0·001787	0·008213	0·08550	0·01413
10	0·002801	0·007199	0·14273	0·01427
15	0·003961	0·006039	0·21903	0·01460
20	0·004975	0·005025	0·29886	0·01494
30	0·006521	0·003479	0·45855	0·01528
36	0·007148	0·002852	0·54485	0·01514
45	0·007825	0·002175	0·66254	0·01428
55	0·008501	0·001499	0·82420	0·01499
			Mittel	0·01470
		Zweite Reihe.		
6	0·001835	0·008165	0·08804	0·01467
15	0·004106	0·005894	0·22959	0·01531
30	0·006569	0·003431	0·46458	0·01549
38	0·007197	0·002803	0·55238	0·01578
			Mittel	0·01531
			Mittel aus beiden Reihen	0·01501
		Bestimmung bei 70°.		
4	0·002753	0·007247	0·13984	0·03396
8	0·004347	0·005653	0·24772	0·03096
12	0·005941	0·004059	0·39158	0·03263
17	0·007245	0·002755	0·55988	0·03293
23	0·008114	0·001886	0·72446	0·03149
32	0·008984	0·001016	0·99311	0·03103
			Mittel:	0·03217

3. p-Chlorbenzsynaldoximacetat:

$$\begin{array}{c} Cl.C_6H_4.C.H \\ \| \\ N.OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} Cl.C_6H_4.C \\ \||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3. \end{array}$$

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 25° [1]).		
165	0·002417	0·007583	0·12016	0·000728
300	0·003986	0·006014	0·22084	0·000736
380	0·004664	0·005336	0·27278	0·000720
480	0·005512	0·004488	0·34795	0·000725
			Mittel	0·000727

[1]) Die frühere Bestimmung (Diese Zeitschr. **13**, 519) hat infolge eines Versehens halb so grosse Werte, d. i. $C = 0·000371$ geliefert. Daselbst steht irrtümlich, dass „0·395 g in 200 ccm, also $^1/_{200}$-Normallösung angewandt, jedoch auf $^1/_{100}$-normal umgerechnet wurde“, — während diese Konzentration thatsächlich bereits $^1/_{100}$-Normallösung darstellt. *Hantzsch.*

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 30°.		
30	0·000918	0·009082	0·04182	0·001394
60	0·001738	0·008262	0·08291	0·001382
90	0·002414	0·007586	0·11999	0·001333
120	0·003139	0·006861	0·16361	0·001380
150	0·003670	0·006330	0·19860	0·001324
210	0·004636	0·005364	0·27051	0·001289
240	0·004978	0·005022	0·30295	0·001262
			Mittel	0·001338
		Bestimmung bei 40°.		
30	0·002077	0·007923	0·10111	0·003370
45	0·002926	0·007034	0·15033	0·003341
60	0·003646	0·006354	0·19695	0·003283
75	0·004325	0·005675	0·24603	0·003280
105	0·005384	0·004616	0·33573	0·003207
135	0·006360	0·003640	0·43890	0·003251
155	0·006911	0·003089	0·51018	0·003293
			Mittel	0·003289
		Bestimmung bei 45°.		
10	0·001304	0·008696	0·06068	0·006068
20	0·002415	0·007585	0·12004	0·006002
40	0·004298	0·005702	0·24397	0·006099
50	0·005022	0·004978	0·30295	0·006059
70	0·006278	0·003722	0·42922	0·006133
90	0·007244	0·002756	0·55972	0·006219
			Mittel	0·006096
		Bestimmung bei 50°.		
11	0·001932	0·008068	0·09323	0·008476
20	0·003235	0·006765	0·16973	0·008487
25	0·003863	0·006137	0·21204	0·008480
30	0·004443	0·005557	0·25516	0·008505
40	0·005553	0·004447	0·35193	0·008793
50	0·006326	0·003674	0·43486	0·008697
62	0·007099	0·002901	0·53745	0·008668
			Mittel	0·008571
		Bestimmung bei 60°.		
7	0·003091	0·006909	0·16058	0·02293
9	0·003863	0·006137	0·21204	0·02356
14	0·005312	0·004688	0·32901	0·02350
24	0·007340	0·002960	0·52871	0·02203
28	0·007920	0·002080	0·68194	0·02434
32	0·008596	0·001404	0·79642	0·02488
			Mittel	0·02354

4. *p*-Brombenzsynaldoximacetat:

$$\begin{matrix} Br.C_6H_4-C-H \\ \| \\ N.OCOCH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Br.C_6H_4-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OCOCH_3 \end{matrix}$$

Bei 25° lieferte die frühere Bestimmung: C_{25} : 0·000619.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 40°.		
32	0·002346	0·007654	0·11611	0·003629
60	0·003825	0·006175	0·20936	0·003489
97	0·005559	0·004441	0·35252	0·003634
164	0·007650	0·002350	0·62893	0·003835
				Mittel 0·003647
		Bestimmung bei 50°.		
25	0·004743	0·005257	0·27926	0·01117
33	0·005763	0·004237	0·37294	0·01130
38	0·006324	0·003676	0·43462	0·01117
50	0·007395	0·002605	0·58419	0·01168
55	0·007752	0·002248	0·64820	0·01178
60	0·008058	0·001942	0·71175	0·01186
				Mittel 0·01149

5. *p*-Jodbenzsynaldoximacetat:

$$\begin{matrix} J.C_6H_4-C-H \\ \| \\ N.OCOCH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} J.C_6H_4-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OCOCH_3. \end{matrix}$$

Bei 25° lieferte die frühere Messung: C_{25} : 0·000696.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 40°.		
25	0·002227	0·007773	0·10941	0·004376
35	0·002849	0·007151	0·14563	0·004161
55	0·003989	0·006011	0·22105	0·004019
70	0·004662	0·005338	0·27262	0·003895
85	0·005284	0·004716	0·32643	0·003840
105	0·006061	0·003939	0·40461	0·003854
120	0·006527	0·003473	0·45930	0·003826
				Mittel 0·003996
		Bestimmung bei 50°.		
15	0·003471	0·006529	0·18515	0·01234
23	0·004766	0·005234	0·28117	0·01223
33	0·005905	0·004095	0·38775	0·01175
38	0·006423	0·003577	0·44648	0·01175
				Mittel 0·01202

6. Thiophensynaldoximacetat:

$$\begin{array}{c} C_4H_3S-C-H \\ \| \\ N.OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_4H_3S-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3. \end{array}$$

Die frühere Messung lieferte bei 25° den Wert: C_{25} : 0·000408.

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 40°.		
30	0·000874	0·009126	0·03972	0·001324
60	0·001654	0·008349	0·07837	0·001306
90	0·002428	0·007572	0·12079	0·001342
110	0·002719	0·007281	0·13781	0·001253
				Mittel 0·001308
		Bestimmung bei 50°.		
15	0·000990	0·009010	0·04528	0·003019
30	0·001927	0·008073	0·09297	0·003099
45	0·002709	0·007291	0·13721	0·003049
60	0·003282	0·006718	0·17276	0·002879
75	0·003907	0·006093	0·21517	0·002869
105	0·005001	0·004999	0·30112	0·002868
				Mittel 0·00296

Diskussion der Resultate.

Der Übersicht halber sind die Resultate der Messungen bei den verschiedenen Temperaturen tabellarisch zusammengestellt:

Temp. t	Benzsynaldoxim 100 K	Anissynaldoxim 100 K	p-Chlorbenzsynaldoxim 100 K	p-Brombenzsynaldoxim 100 K	p-Jodbenzsynaldoxim 100 K	Thiophensynaldoxim 100 K
25	0·055	0·041	0·073	0·062	0·070	0·041
30	0·111		0·134			
40		0·258	0·329	0·365	0·399	0·131
45	0·546	0·419	0·610			
50	0·735	0·666	0·857	1·15	1·20	0·296
60		1·50	2·35			
70		3·22				

Ausserdem ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoëffizienten von der Temperatur graphisch dargestellt, indem auf einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf der Abscissenaxe die Temperaturen, auf der Koordinatenaxe die zugehörigen Werte der Konstanten abgetragen wurden (s. S. 386).

Die hier ermittelten Daten bilden zunächst eine Ergänzung der früheren Arbeit von A. Hantzsch[1]) über das gleiche Thema. Vor

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 509, 1894.

allem ist zu berichtigen, dass gemäss der Notiz auf S. 381 dieser Abhandlung die Konstante des *p*-Chlorderivates doppelt so gross ist, als sie damals infolge eines Rechenfehlers angegeben wurde. Damit werden die l. c. S. 528 als gering bezeichneten Beziehungen zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit substituierter Benzaldoxime und der Natur der Substituenten, wenigstens bezüglich der Halogene doch regelmässig; es findet keine Ausnahme statt, vielmehr machen alle drei Halogene das Molekül des Benzaldoxims geneigter zum Zerfall, und zwar wirken alle drei bei der mittleren Temperatur von 25° fast in demselben Grade [1]).

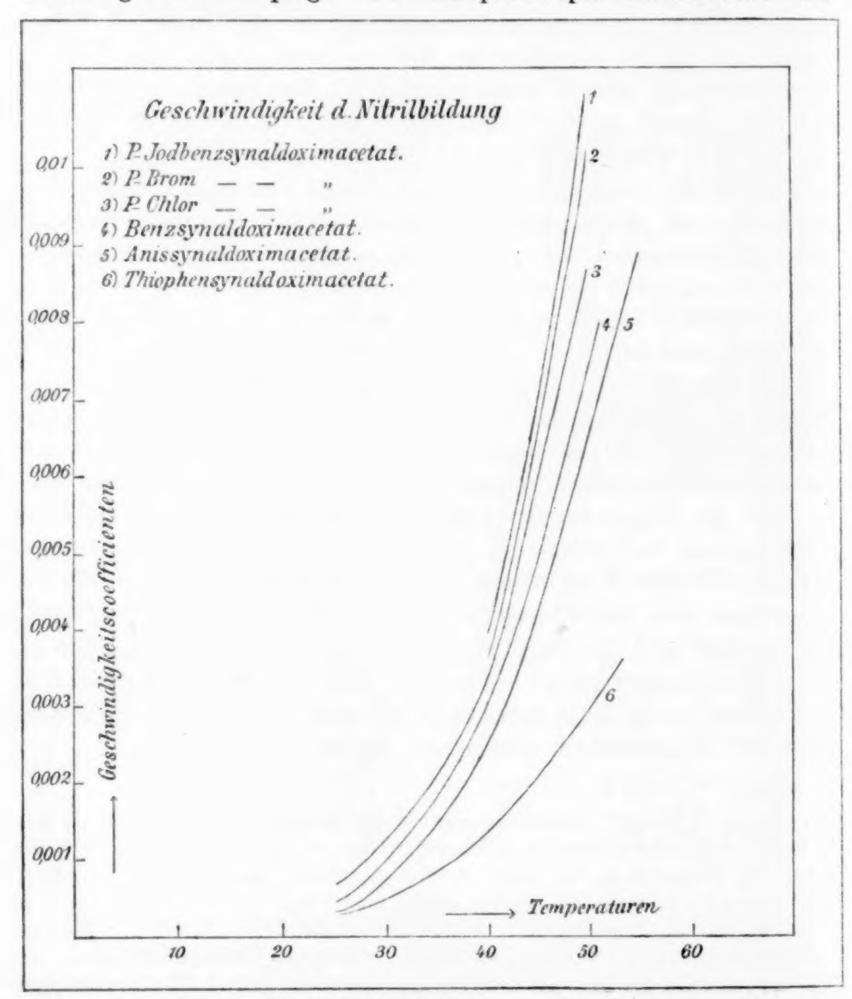
Ein Blick namentlich auf die graphische Darstellung S. 386 lässt ferner die bei allen untersuchten Reaktionen beobachtete Thatsache deutlich hervortreten, dass die Geschwindigkeit bei niederen Temperaturen, in unserem Falle etwa bis 25°, relativ gering ist, von da ab aber ausserordentlich schnell ansteigt, so dass eine Temperaturerhöhung von 25° hinreichend ist, um den Wert der Konstanten beim Benzaldoximderivat um das 13-fache, beim Anisaldoximderivat um das 16-fache, beim *p*-Chlorbenzaldoximderivat um das 12-fache ihres Wertes bei 25° zu vergrössern; es handelt sich also um beträchtliche Änderungen, welche bei den genannten Körpern jedoch sämtlich von derselben Grössenordnung sind.

Bei den halogensubstituierten Benzaldoximacetaten ist es besonders auffällig, dass bei niederer Temperatur (25°) die Konstanten aller drei Acetate sich nur wenig voneinander unterscheiden. Erst bei höherer Temperatur tritt der verschiedene Einfluss der Substituenten mehr hervor: alsdann geht die Nitrilbildung des Chlorderivates am langsamsten, die des Jodkörpers am schnellsten vor sich; das Brombenzsynaldoximacetat steht in der Mitte zwischen beiden, gemäss der bekannten Reihenfolge der Halogene auch bei anderen Reaktionen.

---

[1]) Die in citierter Abhandlung von meinem damaligen Privatassistenten Herrn Häuptli angegebenen Schmelzpunkte der Oxime und ihrer Acetate sind, wie sich durch die Untersuchung des Herrn Ley herausgestellt hat, zum Teil unrichtig. Das Acetat des Jodaldoxims schmilzt nicht nach Häuptli bei 127°, sondern bei 79—80°; das des Bromkörpers nicht bei 91—92°, sondern bei 76—77°, das des Chlorkörpers nicht bei 78°, sondern bei 84°, endlich das Bromsynoxim selbst nicht bei 128°, sondern bei 143—145°. Diese zum Teil sehr erheblichen Abweichungen können unmöglich auf eine Verunreinigung der Präparate zurückgeführt werden, denn die von Herrn Ley ebenfalls kontrollierten Messungen der Geschwindigkeit der betreffenden Oximacetate — die schärfsten Kriterien der Reinheit — stimmten mit den Werten Häuptlis. Da ich eine erklärende Auskunft über die Ursache der Differenz von Herrn Häuptli nicht erlangen konnte, muss ich mich mit der Feststellung dieser Thatsache begnügen, vermag aber danach auch nicht die anderen Schmelzpunktsangaben des Herrn Häuptli zu verbürgen. *A. Hantzsch.*

Gleichzeitig lässt die graphische Darstellung erkennen, dass bei den vom Benzaldoxim sich ableitenden Acetaten die Gleichartigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sich deutlich in dem analogen Verlauf der Zersetzungskurven ausprägt. Der Thiophenkörper unterscheidet sich



hierin in ganz charakteristischer Weise von den Derivaten der rein aromatischen Aldoxime; es schreitet nämlich beim Thiophensynaldoximacetat die Nitrilbildung mit steigender Temperatur viel langsamer vorwärts als bei den übrigen untersuchten Acetaten; die Kurve ist bedeutend flacher; der spezifische Einfluss der Thiophengruppe tritt deutlich hervor.

Schliesslich wurden die Ergebnisse der Messungen mit einer von van't Hoff theoretisch abgeleiteten und von Arrhenius[1]) auf ihre Anwendbarkeit in vielen Fällen untersuchten Formel verglichen, nach welcher sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch die Gleichung:

$$K_{t_1} = K_{t_0} \cdot e^{a \frac{T_1 - T_0}{T_1 \cdot T_0}}$$

darstellen lässt. In der Formel bedeuten K_{t_1} und K_{t_0} die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den in absoluter Zählung gemessenen Temperaturen T_1 und T_0; a ist eine Konstante, e die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Konstante a wurde aus zwei Werten K_{t_1} und K_{t_0} berechnet als:

$$a = \frac{T_0 \cdot T_1}{T_1 - T_0} \cdot \overset{e}{\log}\left(\frac{K_{t_1}}{K_{t_0}}\right)$$

1. Für die Nitrilbildung des Benzsynaldoximacetats war die aus den Werten von $K_{45} = 0{\cdot}00546$ und $K_{25} = 0{\cdot}00055$ berechnete Konstante $a = 10898$, und daraus:

	berechnet	gefunden
K_{30}	0·00101	0·00111
K_{50}	0·00732	0·00735

2. Für das Anissynaldoximacetat berechnet sich aus $K_{40} = 0{\cdot}002576$ und $K_{50} = 0{\cdot}00660$ $a = 9503$:

	berechnet	gefunden
K_{30}	0·00089	0·00095
K_{45}	0·00419	0·00417
K_{60}	0·0150	0·0159
K_{70}	0·0322	0·0335

3. Beim *p*-Chlorbenzsynaldoximacetat ergab der Vergleich ($a = 9321$ aus K_{40} und K_{25} berechnet):

	berechnet	gefunden
K_{30}	0·00124	0·00134
K_{45}	0·00526	0·00609
K_{50}	0·00826	0·00837
K_{60}	0·0197	0·0235

4. Auch beim Thiophenderivat wurde der Vergleich angestellt. Aus $K_{50} = 0{\cdot}00296$ und $K_{25} = 0{\cdot}00041$ berechnete sich $a = 7623$ und daraus $K_{40} = 0{\cdot}00135$, während die Beobachtung 0·00131 ergab.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist im allgemeinen also eine befriedigende zu nennen.

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 232.

II. Die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ CH_3COON \end{array}$$

Umlagerungen von Atomen oder Atomgruppen, welche innerhalb des Moleküls erfolgen, stellen in der Mehrzahl ihrer Fälle komplizierte Prozesse dar, vor allem, wenn durch diese „intramolekularen Umlagerungen“ die Struktur des Körpers verändert wird. Von Beispielen dieser Art, denen wir in der organischen Chemie auf Schritt und Tritt begegnen, mögen nur die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff, sowie diejenige von Diazoamidoverbindungen in Azokörper genannt sein. Diesen „Atomwanderungen“ liegen wahrscheinlich als direkte Ursachen der Umlagerung intermediäre Spaltungen des ursprünglichen Moleküls und Wiedervereinigung der Spaltstücke zu einem anders gebauten Molekül zu Grunde, Prozesse, welche noch wenig erklärt sind.

Wesentlich einfacher sind die Polymerisationserscheinungen, bei denen jedenfalls keine intermediären Spaltungen auftreten, und welche aus diesem Grunde vielleicht für eine vergleichende Messung geeigneter sind. Ein Beispiel einer derartigen Umlagerung, diejenige von Cyansäure in Cyamelid, ist von van't Hoff zum Gegenstand einer dynamisch chemischen Studie gemacht worden. Am einfachsten verlaufen endlich die sterischen intramolekularen Umlagerungen, bei denen überhaupt keine Veränderung der Konstitution, sondern nur eine solche der Konfiguration erfolgt. Von den zahlreichen Belegen dieser Art der Umlagerungen sei nur an die Umwandlung geometrisch isomerer Äthylenkörper, vor allem an diejenige von Maleïn- in Fumarsäure erinnert.

Die bisher angestellten Versuche zur Messung derartiger Umlagerungen sind indes mehr qualitativer Art geblieben, da es in der Regel an genauen analytischen Methoden gefehlt hat, die beiden Isomeren scharf nebeneinander zu bestimmen. Vorliegender Versuch der Messung der Umlagerung der Synaldoximacetate in ihre Antikonfiguration bildet somit wohl das erste Beispiel einer dynamisch-chemischen Messung, bei der die Geschwindigkeitskonstanten einer intramolekularen sterischen Umlagerung berechnet werden konnten.

Ferner war zu erwarten, dass bei der chemischen Einfachheit des Vorganges, bei denen sich nur die Entfernungen der Atome im Molekül ändern, auch die spezifische Geschwindigkeit dieses Vorganges mit der Natur des Radikals R in einer noch einfacheren Beziehung stehen würde, als in dem vorher untersuchten Falle der intramolekularen Nitrilbildung, der doch die Spaltung eines Moleküls in zwei darstellt.

Die Umlagerung selbst vollzieht sich, wie durch diese Versuche gefunden wurde, völlig glatt unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure. Wir haben es hier mit einem Beispiele eines katalytischen Prozesses zu thun und dürften somit für den Vorgang die allgemeinen Betrachtungen Ostwalds über die Natur der Katalyse zu berücksichtigen sein. Will man speziell in unserem Falle die Wirkung der absolut alkoholischen Salzsäure auf die Synaldoximacetate plausibel machen, so hat man wohl zunächst eine Addition von HCl an das Molekül anzunehmen, wie solche bei den freien Oximen direkt beobachtet wird, welche wahre Chlorhydrate bilden. Durch diese Anlagerung müsste dann die beschränkte Drehbarkeit der an die doppelte Kohlenstickstoffbindung ($C=N$) gebundenen Gruppen in gewisser Weise gelockert oder aufgehoben werden, und unter Abspaltung von HCl eine Drehung in die begünstigte Konfiguration, d. h. in die Antistellung erfolgen:

$$\text{Anlagerung:}\quad \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array} + H'Cl' = \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ Cl'-N-OCOCH_3 \\ | \\ H' \end{array}$$

$$\text{Drehung:}\quad \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ CH_3COO-N-Cl' \\ | \\ H' \end{array} \rightarrow H'Cl' + \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ CH_3COO-N \end{array}$$

Prinzip der Methode zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit.

Wie erwähnt, erfahren die Synaldoximacetate in einer absolut alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff allmählich die beschriebene Umlagerung in die Antikonfiguration; man hat also nach Verlauf bestimmter Zeit die gebildete Menge des Antialdoximacetats neben der noch unveränderten Menge des Synaldoximacetats zu bestimmen. Die Ermittelung der letzteren Grösse ergiebt sich nun theoretisch in einfacher Weise aus der vorher beschriebenen Messung der Nitrilbildungsgeschwindigkeit. Wenn es gelingt, die noch vorhandene Menge des unveränderten Synaldoximacetats unter solchen Bedingungen in Nitril und Essigsäure zu spalten, unter denen das durch Umlagerung erzeugte Antialdoximacetat sich nicht verändert, so lässt sich die Menge der durch die Zersetzung des Synaldoximacetats entstandenen Essigsäure titrieren und daraus die Menge des noch unverändert gebliebenen Synaldoximacetats berechnen, womit eben alle Daten zur Feststellung der Geschwindigkeitskonstanten gegeben sind.

Ausschluss störender Nebenreaktionen.

Bevor an die eigentliche Untersuchung der Umlagerung in ihren Einzelheiten zu denken war, war es notwendig, gewisse störende Nebenreaktionen zu eliminieren, die teils auf der Anwesenheit des Umlagerungsmittels, der alkoholischen Salzsäure, beruhten, teils in der analytischen Seite der Messung ihren Ursprung hatten.

Nach dem vorhin Gesagten erfordert die Messung zunächst eine augenblickliche Unterbrechung des Prozesses der Umlagerung und zugleich eine Beseitigung des störenden Einflusses der Salzsäure, welche zwar in der absolut alkoholischen Lösung nur umlagert, jedoch nach einem Zusatz von Wasser zu der ursprünglich alkoholischen Lösung der Acetate auch ätherifizierend wirkt. Es lag nun nahe, diese Abstumpfung der Salzsäure durch Neutralisation zu bewirken, und zwar wurde hierzu anfänglich eine wässerige Barytlösung angewendet, wobei in der Weise verfahren wurde, dass man in die zur Neutralisation der Salzsäure erforderlichen Menge wässeriger Barytlösung die bestimmte Menge der alkoholisch salzsauren Acetate unter Kühlung einfliessen liess und diese nunmehr wässerig-alkoholische Lösung in einem Kölbchen mit zweckmässig konstruiertem Rückflusskühler eine bestimmte Zeit lang erhitzte, wodurch die noch unverändert gebliebene Menge des Synaldoximacetats jener Spaltung in Nitril und Essigsäure unterworfen wurde. Vielfach variierte Versuche zeigten indes, dass diese Methode wesentliche Nachteile besitzt und nicht glatt zum Ziele führen konnte. Ihre Nachteile lagen einerseits darin, dass aus leicht begreiflichen Gründen sowohl ein Unter- als Überschuss von Baryt vermieden werden musste, dass jedoch andererseits nach dem Hinzufügen der Barytlösung zu der alkoholischen Lösung der Acetate und nachherigem Kochen durch nicht zu vermeidende Spuren von Kohlensäure stets eine Trübung entstanden war, welche die nachherige Titration ausserordentlich erschwerte. Überhaupt wurde die Beobachtung gemacht, dass selbst Spuren von Kohlensäure in Bezug auf die Titration dieser höchst verdünnten Lösungen von ausserordentlich störendem Einfluss sind und deshalb sorgfältig ausgeschlossen werden mussten. Diese Schwierigkeiten wurden dadurch umgangen, dass die Abstumpfung der Salzsäure mittels einer wässerigen Lösung von Natriumacetat bewirkt wurde. Hierbei wurde wieder die alkoholische Lösung der Aldoximacetate in die wässerige Lösung des Natriumacetats, welche sich in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Gefässe befand, eingetragen und das Kölbchen verschlossen eine bestimmte Zeit lang in einem Bade bei höherer Temperatur stehen gelassen. Hierbei wirkt ein Überschuss des Abstumpfungsmittels, des

Natriumacetats, nicht nur nicht schädlich, sondern sogar günstig, da durch denselben die Ätherifikation der Essigsäure bekanntlich auf ein Minimum beschränkt wird[1]). Wie leicht zu ersehen, wird auf Zusatz von Natriumacetat zu der alkoholisch salzsauren Lösung ausser der durch die Nitrilbildung des Synaldoximacetats erzeugten, auch die der Menge der angewandten Salzsäure entsprechende Menge von Essigsäure frei, und würden diese stark ätherifiziert werden, wenn nicht der Zusatz des Natriumacetats vergrössert würde.

Spezielle Versuche ergaben, dass, um die Ätherifikation möglichst zu vermindern, zu 10 ccm der 0·01-norm. Lösung der Aldoximacetate in 0·01-normaler alkoholischer Salzsäure 7 ccm einer wässerigen Natriumacetatlösung zugesetzt werden mussten, welche im Liter 7·92 g $NaOCOCH_3$, $3\,H_2O$ enthielt. Auf 1 Mol. HCl + 1 Mol. Aldoximacetat kommen damit 4 Mol. $NaOCOCH_3$.

Der unter diesen Bedingungen aus der Ätherifikation der Essigsäure noch entspringende geringe Fehler wurde durch besondere Versuche ermittelt, für welche genau die für die eigentliche, später genauer zu beschreibende Messung geltenden Bedingungen eingehalten wurden. Die Menge der unter den Versuchsbedingungen durch Ätherifikation verschwindenden Essigsäure beträgt etwa 1·5 %.

Eine andere störende Nebenreaktion, eine Bildung von Chloräthyl infolge Einwirkung von HCl auf den Alkohol, kommt, wie die hierauf bezüglichen Versuche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Cain[2]) ergaben, hier nicht in Betracht, da die Temperatur infolge des raschen Verlaufes der Umdrehung 40° nie überstieg.

Verzögerung der umlagernden Wirkung der alkoholischen Salzsäure durch Wasser.

An dieser Stelle möge auf eine eigentümliche Wirkung des Wassers auf den Fortschritt der Umlagerung des Acetats in der alkoholischen Salzsäure hingewiesen werden: Es fand sich, dass Spuren von Wasser in der alkoholisch salzsauren Lösung von untergeordnetem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion waren, dass letztere aber rapid zurückging, sobald die Menge des Wassers eine bestimmte Grenze erreichte; so wurde bei Anwesenheit von etwa 4 % H_2O die Konstante des Aniskörpers etwa auf den zehnten Teil ihres Wertes herabgedrückt. — Diese eigentümliche Thatsache lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären: Die im absoluten Alkohol gelöste Salzsäure wirkt in ähnlicher

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 514. [2]) Diese Zeitschr. **9**, 41.

Weise wie gasförmiger Chlorwasserstoff. Durch die Anwesenheit von Wasser werden einzelne *HCl*-Moleküle dissociiert, d. h. mit einer Hülle von Wasser umgeben, und verlieren damit ihre Fähigkeit, sich an das Oximacetat anzulagern bezw. dessen Konfiguration umzudrehen. Bei einem bestimmten Gehalt an Wasser werden sämtliche Salzsäuremoleküle derartig hydratisiert sein, — die umlagernde Wirkung wird gänzlich aufhören. In diesem hemmenden Einfluss des Wassers kann man danach eine gewisse Stütze für die Annahme einer intermediären Addition von *HCl* an das Synaldoximacetat im Sinne der Formulierung auf S. 389 erblicken, indem durch das anwesende Wasser diese hypothetischen Chlorhydrate der Oximacetate, ähnlich, doch nur in stärkerem Masse wie diejenigen der freien Oxime, gespalten werden, also gar nicht gebildet werden können.

Die Verwirklichung der Messung ist jedoch noch an gewisse prinzipielle Bedingungen gebunden, so erstens daran, dass die Umlagerung des Synaldoximacetats völlig einheitlich, ohne die geringsten Nebenreaktionen verläuft, zweitens daran, dass innerhalb gewisser Grenzen das Antialdoximacetat keiner erheblichen Veränderung unterworfen ist. Beide Bedingungen waren durch das Experiment zu prüfen. Als Versuchsobjekt für diese allgemeinen Bestimmungen dienten die Anisaldoximacetate, da hier auch das Antiderivat als fester, gut krystallisierender Körper leicht rein dargestellt werden konnte, und auch das Nitril des Körpers gleiche Eigenschaften besitzt.

1. Jene Umdrehung des Synaldoximacetats geht nun unter dem Einfluss der alkoholischen Salzsäure völlig einheitlich d. h. quantitativ vor sich. So wurden beispielsweise 0.193 g des Anissynaldoximacetats in der $^1/_{100}$-n. alkoholischen Salzsäure gelöst und von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben mit Barytwasser titriert. Ein Konstantbleiben des Titers der Lösung zeigte an, dass die Umlagerung nicht von einer Nitrilbildung begleitet sein konnte. Letztere Störung müsste ja ein Freiwerden von Essigsäure bedingen, was sich durch eine Zunahme des Titers hätte zeigen müssen.

Von der Vollständigkeit der Umlagerung kann man sich auch leicht qualitativ überzeugen: Wird eine kleine Menge des Acetats z. B. Anissynaldoximacetat in alkoholischer Salzsäure gelöst, und diese Lösung im Vakuumexsikkator verdunstet, so resultiert nach dem Verdunsten ein Öl, das nach dem Reiben mit dem Glasstab sofort krystallinisch erstarrt und sich durch seinen Schmelzpunkt 47—48° als reines Anisantialdoximacetat zu erkennen giebt. Hierdurch ist dargethan, dass die Umlagerung sowohl einheitlich als vollständig verläuft.

2. Der ganze Charakter der Antiacetate lässt gegenüber demjenigen der Synformen auf eine viel grössere Beständigkeit schliessen. Die notwendige Voraussetzung jedoch, dass bei dem Erhitzen der wässrig alkoholischen Lösung eines Antialdoximacetats keine Veränderung vor sich geht, trifft bei allen untersuchten Körpern nicht streng zu. Vielmehr findet stets eine mehr oder minder merkliche Verseifung statt, durch welche sich infolge Freiwerdens von Essigsäure der Titer der Lösung verändert. Um diese Verseifung möglichst zu beschränken, musste zunächst der Zusatz des Wassers resp. der wässrigen Lösung des Natriumacetats zu der ursprünglich alkoholischen Lösung des Syn- und Antiacetats richtig bemessen werden. Die Versuche ergaben, dass ein Zusatz von 7 ccm einer wässrigen Natriumacetatlösung zu 10 ccm der ursprünglich absolut alkoholischen Lösung der Acetate das günstigste Verhältnis darstellt. Man erhält ausserdem so eine Zersetzungsflüssigkeit, welche annähernd dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die zur Messung der Nitrilbildungsgeschwindigkeit benutzte Mischung von 3 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser.

Um das Verhalten des Antialdoximacetats beim Erhitzen in dieser alkoholisch-wässrigen Lösung zu studieren, wurden 0.193 g Anisantialdoximacetat — durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol leicht rein vom Schmelzp. 48° zu erhalten — in 100 ccm 0.01-n. alkoholischer Salzsäure gelöst; 10 ccm dieser Mischung wurden sodann mit 7 ccm der Natriumacetatlösung von angegebenem Gehalt versetzt und in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefässe 12′ lang auf 80° erwärmt. In dieser Zeit war, wie besondere Versuche ergaben, die entsprechende Menge des Synacetats völlig in Nitril und Essigsäure gespalten. Die nachherige Titration ergab die Menge der durch Verseifung frei gewordenen Essigsäure zu 1.9 %, eine Grösse, die bei der sonstigen Unsicherheit der Messung vernachlässigt werden kann.

Während bei dem Anisantialdoximacetat der durch Verseifung entstehende Fehler zu vernachlässigen ist, tritt derselbe bei den anderen untersuchten Antialdoximacetaten in weit stärkerem Grade auf. Doch konnte dieser durch direkte Versuche weniger leicht zu bestimmende Fehler durch folgende Überlegung innerhalb gewisser Grenzen unschädlich gemacht werden: Zu Anfang des Vorgangs der Umlagerung ist die Menge des vorhandenen Antialdoximacetats gering, weshalb bei der sonstigen, später genauer zu definierenden Unsicherheit der Messung der aus der Verseifung entspringende Fehler weniger ins Gewicht fällt. — Gegen Ende des Vorgangs der Umlagerung, d. h. bei Gegenwart einer relativ geringen Menge von Synaldoximacetat kann auch die Dauer des

Erhitzens auf 80° wesentlich verkürzt werden, wodurch umgekehrt auch das Antiacetat vor einer tiefergreifenden Verseifung verschont bleibt. Diese Dauer des Erhitzens wurde durch besondere Parallelversuche annähernd festgestellt.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen wurde die aus der Verseifung des Antiacetats entspringende Schwierigkeit möglichst umgangen, und zur Vergleichung immerhin brauchbare Werte der Geschwindigkeitskonstanten erzielt.

Die Methode der Messung

gestaltet sich nach alledem folgendermassen:

0.01 g-Mol. des Synaldoximacetats wurden in einem 100 ccm-Kölbchen in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und darauf bis zur Marke mit so viel alkoholischer Salzsäure versetzt, dass eine 0·01-n. Lösung des Acetats in einer 0.01 n.-alkoholischen Salzsäure entstand. Diese Lösung wurde in einem Wasserbadthermostaten auf der Versuchstemperatur erhalten; nach Verlauf bestimmter Zeit wurden je 10 ccm herausgenommen, und die Salzsäure mittels 7 ccm wässriger Natriumacetatlösung von beschriebener Konzentration abgestumpft. Hierbei wurde die alkoholisch-salzsaure Lösung des Aldoximacetats in die mittels Kältemischung abgekühlte Lösung des Natriumacetats einfliessen gelassen, so dass der Prozess sofort gehemmt wurde. Sodann liess man die in einem verschlossenen Kölbchen von 50 ccm Kapazität befindliche wässrig-alkoholische Lösung eine bestimmte Zeit lang in einem auf 80° erhitzten Wasserbade stehen, kühlte nach Verlauf derselben rasch ab und titrierte die frei gewordene Essigsäure mittels 0.01-n. Barytlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Alle diese Operationen erfordern ein äusserst rasches Arbeiten; die Schwierigkeit derselben macht es erklärlich, dass die Genauigkeit dieser Messungen nicht mit denjenigen der Nitrilbildungsgeschwindigkeit verglichen werden kann. Erschwerend tritt noch der Umstand hinzu, dass die Umlagerung schon bei niederen Temperaturen ausserordentlich rasch verläuft, so dass in einer Versuchsreihe nur wenige Messungen ausgeführt werden konnten.

Es folgen nunmehr die Resultate der einzelnen Messungen, die beim Benz-, Anis- und p-Chlorbenzaldoximacetat vorgenommen wurden.

1. Benzaldoximacetat:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N.OCOCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C-H. \\ \| \\ CH_3COON. \end{array}$$

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 10°.		
11	0·00336	0·00664	0·17783	0·0162
17	0·00463	0·00537	0·27003	0·0159
30	0·00636	0·00364	0·43890	0·0146
33	0·00663	0·00337	0·47237	0·0143
45	0·00772	0·00228	0·64207	0·0143
55	0·00884	0·00116	0·80688	0·0147
			Mittel	0·0150
		Zweite Reihe:		
10	0·00299	0·00701	0·15428	0·0154
28	0·00599	0·00401	0·39686	0·0142
45	0·00772	0·00228	0·64207	0·0143
			Mittel	0·0146
			Mittel aus beiden Reihen	0·0148
		Bestimmung bei 20°.		
3	0·00256	0·00744	0·12844	0·0428
6	0·00489	0·00511	0·29158	0·0486
9	0·00634	0·00366	0·43652	0·0485
16	0·00844	0·00156	0·80688	0·0504
			Mittel	0·0476
		Bestimmung bei 25°.		
3	0·00349	0·00651	0·18642	0·0621
5	0·00485	0·00515	0·28819	0·0576
8	0·00679	0·00321	0·49349	0·0617
15	0·00912	0·00088	1·05552	0·0704
			Mittel	0·0629

2. **Anissynaldoximacetat:**

$$(p)\ CH_3O.C_6H_4-\underset{\underset{N.OCOCH_3}{\|}}{C}-H \quad \longrightarrow \quad CH_3O.C_6H_4-\underset{\underset{CH_3COON}{\|}}{C}-H$$

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 0°.		
20	0·00146	0·00854	0·06854	0·00343
40	0·00246	0·00754	0·12263	0·00307
60	0·00338	0·00662	0·17914	0·00299
150	0·00609	0·00391	0·40782	0·00280
			Mittel	0·00307
		Bestimmung bei 10°.		
10	0·00173	0·00827	0·08249	0·00825
20	0·00282	0·00718	0·14388	0·00719
30	0·00401	0·00599	0·22257	0·00741
40	0·00555	0·00445	0·35164	0·00703
			Mittel	0·00747

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 20°.		
10	0·00345	0·00655	0·18376	0·0184
20	0·00554	0·00446	0·35164	0·0176
30	0·00682	0·00318	0·4976	0·0166
				Mittel 0·0175
		Zweite Reihe:		
10	0·00336	0·00664	0·1778	0·0177
15	0·00455	0·00545	0·2636	0·0175
20	0·00536	0·00464	0·3335	0·0167
40	0·00782	0·00218	0·6615	0·0166
				Mittel 0·0171
			Mittel aus beiden Reihen	0·0173
		Bestimmung bei 25°.		
10	0·00446	0·00554	0·25649	0·0256
20	0·00682	0·00318	0·49757	0·0248
30	0·00801	0·00199	0·69897	0·0239
40	0·00882	0·00118	0·92812	0·0255
				Mittel 0·0249
		Bestimmung bei 40°.		
4	0·00539	0·00461	0·3363	0·0841
6	0·00682	0·00318	0·49757	0·0829
8	0·00782	0·00218	0·6615	0·0827
				Mittel 0·0832

3. Para-Chlorbenzsynaldoximacetat:

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Cl.C_6H_4-C-H \\ \| \\ CH_3COON. \end{matrix}$$

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 0°.		
6	0·00147	0·00853	0·06905	0·0115
8	0·00186	0·00814	0·08938	0·0112
10	0·00216	0·00784	0·10568	0·0106
35	0·00529	0·00471	0·32698	0·0093
				Mittel 0·0107
		Bestimmung bei 20°.		
4	0·00333	0·00667	0·17587	0·0439
6	0·00422	0·00578	0·23807	0·0397
8	0·00520	0·00480	0·31876	0·0398
13	0·00686	0·00314	0·50307	0·0387
				Mittel 0·0405
		Bestimmung bei 25°.		
2	0·00245	0·00755	0·12205	0·0610
4	0·00373	0·00627	0·20273	0·0507
6	0·00510	0·00490	0·30986	0·0516
15	0·00843	0·00157	0·80410	0·0537
				Mittel 0·0543

t Min.	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
		Bestimmung bei 30°.		
2	0·00343	0·00657	0·18243	0·0912
4	0·00549	0·00451	0·34582	0·0863
6	0·00716	0·00284	0·54668	0·0911
8	0·00784	0·00216	0·66555	0·0832
			Mittel	0·0879

Versuche über die eventuelle Umlagerung des Thiophenkörpers.

Bei dem Thiophensynaldoximacetat äussert sich die Wirkung der alkoholischen Salzsäure in ganz anderer Weise als bei den eigentlichen Abkömmlingen der Benzolreihe; in diesem Falle wirkt die alkoholische Salzsäure nur nitrilbildend und gar nicht umdrehend, was durch verschiedene Versuche bewiesen wurde. Lässt man eine Lösung des Acetats in alkoholischer Salzsäure unter dem Exsikkator verdunsten, so hinterbleibt ein farbloses Öl, welches man leicht als Thiophennitril charakterisieren kann und welches bei längerem Verweilen im Exsikkator durch Verdunsten allmählich völlig verschwindet.

In gleicher Weise nitrilbildend wirkt gasförmige Salzsäure.

Auch in dieser Hinsicht unterscheidet sich das Acetat des Thiophenaldoxims in sehr charakteristischer Weise von den Acetaten der Aldoxime rein aromatischen Charakters.

Diskussion der Resultate.

Um eine Übersicht über die gewonnenen Resultate zu ermöglichen, seien dieselben zunächst wieder tabellarisch zusammengestellt:

Temperatur	Benzaldoximacetat 100. C	Anisaldoximacetet 100. C	p-Chlorbenzaldoximacetat 100. C
0°		0·31	1·07
10	1·48	0·75	
20	4·76	1·73	4·05
25	6·29	2·49	5·43
30			8·79
40		8·32	

Man ersieht aus dieser Darstellung, dass dem Benzsynaldoximacetat bei weitem die grösste, dem Aniskörper die kleinste Umlagerungsgeschwindigkeit zukommt; das halogensubstituierte Benzaldoximacetat steht in der Mitte zwischen beiden. Dieses quantitative Ergebnis stimmt auch mit den rein qualitativen Beobachtungen überein. Stets beobachtet man, dass das Benzsynaldoximacetat bei weitem die grösste Neigung besitzt in die Antikonfiguration überzugehen, während bei seinen Derivaten diese Tendenz viel weniger ausgesprochen ist.

Beiläufig möge erwähnt werden, dass die hier nicht aufgeführte graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes die schon früher erwähnten, nicht zu vermeidenden Versuchsfehler stark hervortreten lässt.

Die erhaltenenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten wurden auch in Betreff der Gültigkeit des van't Hoff-Arrheniusschen Gesetzes geprüft. Dieser Vergleich fiel wegen der Unsicherheit der Messungen nur beim Anissynaldoximacetat in befriedigender Weise aus, doch darf man wegen des inneren Zusammenhanges der Prozesse und der Zusammengehörigkeit der Körper schliessen, dass die Beeinflussung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur in der durch die van't Hoffsche Gleichung ausgedrückten Weise geschieht.

Beim Anissynaldoximacetat ergab die Vergleichung folgendes:

Aus $C_{20} = 0{\cdot}0173$ und
$C_{25} = 0{\cdot}0249$ berechnet sich $a = 9619$; daraus
C_{10} : 0·0077 gefunden: 0·0075
C_0 : 0·0034 „ 0·0031.

Die Übereinstimmung ist also eine befriedigende.

Schliesslich sei noch an eine gewisse Parallele zwischen den beiden untersuchten Reaktionen, der intramolekularen Nitrilbildung und der intramolekularen Umlagerung erinnert, welche in einem besonderen inneren Bau des Moleküls der Synaldoximacetate ihren Grund haben könnte. Diejenigen Synaldoximacetate, welche schwer in Nitrile zerfallen, könnten möglicherweise eine relativ grosse räumliche Entfernung des Aldehydwasserstoffs von der Gruppe $-OCOCH_3$ besitzen. Dieselben Moleküle würden danach umgekehrt besonders leicht zu einer intramolekularen Umlagerung geneigt sein:

$$\begin{array}{l} R-C-H \\ \quad \| \\ \quad N \\ \quad\; \diagdown OCOCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ CH_3COO\diagdown \| \\ \quad N \end{array} \leftarrow \begin{array}{l} R-C-H \\ \quad \| \\ \quad N \\ \quad\; \diagdown OCOCH_3 \end{array}$$

Das Verhalten des Benzaldoxims scheint die Berechtigung dieser Annahme in gewisser Weise zu stützen, indem die Umlagerung bei diesem von allen untersuchten Acetaten am leichtesten erfolgt, während die Tendenz der Nitrilbildung in der That geringer ist als bei seinen Halogen-Substitutionsprodukten.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Hantzsch im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt. Meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Hantzsch, bitte ich, für die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Ueber die von der Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyte zu leistende Arbeit, sowie über die an den Elektroden polarisierter Zersetzungszellen lokalisierten Wärmetönungen.

Von

Hans Jahn.

1. Mitteilung.

Energieverlust der Batterie während der Elektrolyse.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Thermodynamische Betrachtungen hatten es zweifelhaft erscheinen lassen, ob die seinerzeit von mir mit Hilfe einer den Strom unterbrechenden Stimmgabel ermittelten Polarisationswerte[1]) das erreichbare Maximum oder auch nur die während des Stromschlusses bestehende Polarisation mit hinreichender Annäherung kennen gelehrt hatten, um mit ihrer Hilfe die Arbeitsleistung des Stromes während der Elektrolyse berechnen zu können. Ich bemühte mich daher, auf einem anderen Wege eine wenigstens angenäherte Bestimmung der genannten Arbeitsleistung zu ermöglichen, und zwar schienen mir kalorimetrische Messungen von vornherein die meiste Aussicht auf Erfolg zu eröffnen, da sie den Energieverlust der den Strom liefernden Batterie direkt zu bestimmen erlaubten.

Es liegen ältere Versuche von Favre[2]) in dieser Richtung vor, deren Wiederholung aber wegen einiger Bedenken sehr erwünscht erschien. Denn abgesehen von der nicht zweifellosen Zuverlässigkeit des von Favre benutzten Quecksilberkalorimeters macht der berühmte französische Physiker in seinen Abhandlungen keinerlei Angabe weder über die Intensität der Ströme, die er durch seine Zersetzungszellen leitete, noch über die Temperatur der letzteren. Bezüglich der Stromintensität wird nur mitgeteilt, dieselbe sei so gering gewesen, dass

---

[1]) Wied. Ann. **28**, 498 (1886).

[2]) Wiedemann, Elektrizität II, 1104 ff.

man die in den Zersetzungszellen auftretende Joule-Wärme vernachlässigen konnte.

Als Kalorimeter für die in Aussicht genommenen Messungen konnte nur das Bunsensche Eiskalorimeter in Betracht kommen. Die Schwierigkeit, ein selbst für die kompendiöseste Batterie hinreichend grosses Eiskalorimeter zu beschaffen, war keine geringe, wurde aber durch die Geschicklichkeit des ausgezeichneten hiesigen Glasbläsers, R. Burger, überwunden, so dass ich die schon lange Zeit geplanten Messungen in Angriff nehmen konnte.

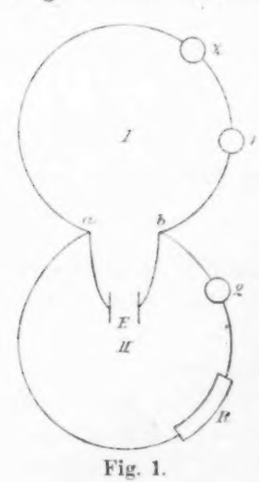


Fig. 1.

Es bezeichne in dem nebenstehenden Schema (Fig. 1) E die in dem Kalorimeter befindliche Batterie, deren Strom sich in den Punkten a und b verzweigt, um einesteils den Stromkreis I zu durchfliessen, in welchem sich die auf konstanter Temperatur gehaltene Zersetzungszelle z, sowie das Galvanometer 1 befindet; andernteils den Stromkreis II, welcher das Galvanometer 2 und den sehr grossen Widerstand R (ca. 500000 S. E.) enthält. In der Zersetzungszelle befinde sich eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem in dem Salz enthaltenen Metall, so dass also der Strom ausser der Überwindung des Leitungswiderstandes keinerlei Arbeit zu leisten hat. Bezeichnen wir die Stromintensität in dem Stromkreis I mit I, den gesamten Widerstand desselben mit r, die elektromotorische Kraft der Batterie mit E, deren Widerstand mit x, so erhalten wir nach dem zweiten Stromverzweigungsgesetz von Kirchhoff:

$$Ix + Ir = E \qquad (1)$$

Die Zuleitung von der Batterie zu den Verzweigungspunkten bestand aus so dicken Drähten, dass ihr Widerstand vernachlässigt werden konnte. Nach demselben Gesetz ergiebt sich für den Stromkreis II:

$$Ix + iR = E$$

wenn i die jedenfalls minimale Stromintensität in dem Stromkreis II, R den Widerstand dieses Stromkreises bezeichnet. Wegen der Unveränderlichkeit von R giebt nun aber iR nichts anderes als die Potentialdifferenz Δ zwischen den beiden Verzweigungspunkten a und b, so dass wir erhalten:

$$\Delta + Ix = E. \qquad (2)$$

und weiter durch Subtraktion der Gleichung (2) von der Gleichung (1):

$$\varDelta = Ir.$$

Die in dem äusseren Stromkreis entwickelte Wärmemenge beträgt dann, da nach meinen älteren Messungen das Joulesche Gesetz für Elektrolyse zwischen polarisationsfreien Elektroden gültig ist:

$$\alpha I^2 rt = \alpha I \varDelta t = w_1 \text{ Kal.}$$

wenn α das Wärmeäquivalent der Energieeinheit, t die in Sekunden gemessene Dauer des Stromschlusses bezeichnet. α beträgt im Mittel meiner Messungen für ein Volt-Ampère:

$$0{\cdot}2362 \text{ Kal.}$$

Bezeichnen wir endlich mit w die von der Batterie entwickelte und direkt gemessene Wärmemenge, so giebt:

$$w + \alpha I \varDelta t = W \text{ Kal.}$$

die der Stromintensität I entsprechende Gesamtwärme der Batterie. Man erhält mithin für die der Einheit der Stromintensität (0·01 Amp.) entsprechende Gesamtwärme der Batterie:

$$\frac{(w + \alpha I \varDelta t)\, 0{\cdot}01}{I} = Q \text{ Kal.}$$

Wir denken uns nunmehr die unpolarisierbare Anode der Zersetzungszelle ohne Änderung des Widerstandes des Stromkreises I durch eine Platinanode ersetzt und den Strom wiederum während t Sekunden geschlossen. Die Stromintensität I' wird nun eine geringere sein, und die in dem Stromkreis I entwickelte Joule-Wärme wird betragen:

$$\alpha I'^2 rt = \frac{(\alpha I \varDelta t)\, I'^2}{I^2}$$

Addiert man dazu die während des zweiten Versuches von der Batterie an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge w', so ergiebt sich für die der Stromintensität 0·01 Amp. entsprechende Gesamtwärme der Batterie:

$$\frac{\left\{ w' + \frac{(\alpha I \varDelta t)\, I'^2}{I^2} \right\} 0{\cdot}01}{I'} = Q_1 \text{ Kal.}$$

Q_1 muss kleiner sein als Q, und zwar ergiebt die Differenz $Q - Q_1$ das Wärmeäquivalent der von der Batterie während der Zersetzung der der Stromintensität 0·01 Amp. entsprechenden Menge des Elektrolyten geleisteten Arbeit.

Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen liess sich auf folgendem Wege gewinnen. Bezeichnen wir die während des zweiten Versuches zwischen den Punkten a und b bestehende Potentialdifferenz mit $\varDelta'$, so ergeben sich aus dem Kirchhoffschen Gesetz für die beiden Stromkreise die Beziehungen:

$$I'r + I'x = E - p$$

$$I'x + \Delta' = E$$

also

$$\Delta' = I'r + p.$$

Es ist demnach

$$\alpha I'\Delta' t = \alpha I'^2 rt + \alpha I' pt$$

das Wärmeäquivalent der gesamten von der Batterie in den Stromkreis I hinausgelieferten Energie, und es müsste demnach:

$$\frac{(w' + \alpha I'\Delta' t)\,0{\cdot}01}{I'} = Q \text{ Kal.},$$

d. h. gleich der gesamten von der Batterie während des ersten Versuches, also bei Ausschluss der Polarisation, entwickelten Wärmemenge sein.

Die soeben gegebene Entwickelung macht die missliche Voraussetzung, dass der Widerstand der Zersetzungszelle in beiden Versuchen als gleichgross angenommen werden kann. Um diese Bedingung mit möglichster Annäherung zu erfüllen, bediente ich mich einer kleinen Zersetzungszelle von sehr geringer Widerstandskapazität, deren aus Platinringen bestehende Elektroden in zwei Glasröhrchen eingeschmolzen waren. Die letzteren waren ihrerseits in den eingeschliffenen Glasstöpsel des cylindrischen, zur Aufnahme der Lösung bestimmten Gläschens eingeschmolzen, so dass eine Verschiebung der Elektroden und eine dadurch bedingte Änderung des Widerstandes ausgeschlossen war. Die zur Anode bestimmte Elektrode wurde für die Bestimmung der Gesamtwärme der Batterie auf galvanischem Wege mit dem Metall überzogen, das in der zu untersuchenden Lösung als Kation enthalten war. In den Stromkreis I wurde ferner ein Metallwiderstand von hinreichender Grösse eingeschaltet, um den geringen Widerstand der Zersetzungszelle nahezu vernachlässigen zu können. Nach Beendigung des ersten Versuches wurden die Elektroden durch Eintauchen in Salpetersäure von dem fremden Metalle befreit, mit Wasser, Alkohol und Äther abgewaschen, durch Abblasen getrocknet und wieder in dieselbe Lösung eingesetzt, die für den ersten Versuch gedient hatte. Bei dem Stromdurchgang mit Platinanode ändert sich die Zusammensetzung der Lösung: es scheidet sich an der Anode Säure ab, wodurch das Leitvermögen der Lösung etwas erhöht wird. Andererseits wird der Widerstand der Zersetzungszelle durch die Gasbläschen, die sich an der Anode ansetzen, etwas erhöht. Diese Widerstandsänderungen können nun aber im Vergleich zu dem relativ grossen, unveränderlichen Widerstande des Stromkreises um so weniger ins Gewicht fallen, als die Stromintensitäten sehr geringe waren und mithin auch die Änderungen in der Zusammensetzung der Lösung nur minimale sein konnten. Jedenfalls spricht die Konstanz

der Stromintensität während der sich auf eine Stunde belaufenden Versuchsdauer dafür, dass die Widerstandsänderungen von ganz untergeordneter Grösse waren. Ich gebe zwei auf das Geratewohl herausgegriffene Beispiele, um die Änderungen der Stromintensität zu illustrieren:

Kadmiumsulfat bei 0°.

1.	0·0080535 Amp.	8.	0·0078423 Amp.
2.	0·0078598 „	9.	0·0078598 „
3.	0·0077015 „	10.	0·0079038 „
4.	0·0076662 „	11.	0·0079244 „
5.	0·0077250 „	12.	0·0079478 „
6.	0·0077923 „	13.	0·0079801 „
7.	0·0078393 „		

Kupfersulfat bei 0°.

1.	0·013528 Amp.	8.	0·012818 Amp.
2.	0·013344 „	9.	0·012748 „
3.	0·013099 „	10.	0·012792 „
4.	0·013020 „	11.	0·012775 „
5.	0·012915 „	12.	0·012766 „
6.	0·012897 „	13.	0·012740 „
7.	0·012906 „		

Für jedes Salz wurden die Versuche bei 0° und 40° ausgeführt. Die Lösungen enthielten ein Gramm-Molekulargewicht der Salze im Liter.

Der Strom blieb, wie schon bemerkt wurde, während einer Stunde geschlossen; die beiden auf Ampères beziehlich Volt geaichten Galvanometer wurden in regelmässigen Intervallen von fünf Minuten abgelesen und das Mittel der so gewonnenen 13 Einzelwerte mit Hilfe der bekannten Simpsonschen Regel berechnet.

Als Stromquelle benutzte ich vier kleine Warren de la Ruesche Elemente:

$$Ag,\ AgCl \,\|\, ZnCl_2\,aq,\ Zn.$$

die sich ganz vortrefflich bewährten. Da wegen der Notwendigkeit, die vier Elemente in dem Kalorimeter unterzubringen, ihr Volumen ein sehr kleines sein musste, so bedurften sie einer häufigen Erneuerung. Aus diesem Grunde weichen die für die Gesamtwärme der Batterie bei den einzelnen Versuchspaaren gefundenen Werte nicht selten ziemlich stark voneinander ab; für je zwei Versuche wurden aber die Elemente als hinreichend konstant befunden. Die elektromotorische Kraft der Batterie wurde vor und nach jedem Versuch ermittelt: dieselbe hatte nie nennenswerte Veränderungen erlitten. So ergab sich beispielsweise bei zwei zusammengehörenden Versuchen für die auf 40° erwärmte Lösung von Kupfersulfat:

Versuch ohne Polarisation.

Elektromotorische Kraft der Batterie		
	vor dem Versuch	3·9933 Volt
	nach „ „	3·9972 „
	Mittel	3·9953 „

Versuch mit Polarisation.

Elektromotorische Kraft der Batterie		
	vor dem Versuch	3·9735 Volt
	nach „ „	3·9732 „
	Mittel	3·9734 „

Bei einem Versuchspaar mit auf 0° abgekühlter Kupfernitratlösung wurde gefunden:

Versuch ohne Polarisation.

Elektromotorische Kraft der Batterie		
	vor dem Versuch	4·0506 Volt
	nach „ „	4·0521 „
	Mittel	4·0514 „

Versuch mit Polarisation.

Elektromotorische Kraft der Batterie		
	vor dem Versuch	4·0597 Volt
	nach „ „	4·0647 „
	Mittel	4·0622 „

Die Batterie konnte also jedenfalls als hinreichend konstant betrachtet werden.

Für die Berechnung des Wärmeverlustes der Batterie wurde in der Weise verfahren, dass man das Mittel der beiden für die Gesamtwärme gefundenen und auf die Wärmeintensität 0·01 Amp. reduzierten Werte:

$$\frac{(w + \alpha I^2 rt)\,0.01}{I} \quad \text{und} \quad \frac{(w' + \alpha I' \Delta' t)\,0{\cdot}01}{I'}$$

in Rechnung brachte. Der auf dieselbe Stromintensität reduzierte Wert:

$$\frac{\left(w' + \alpha I \Delta t \,\frac{I'^2}{I^2}\right) 0{\cdot}01}{I'}$$

wurde dann von diesem Mittelwert abgezogen, um den Wärmeverlust der Batterie zu erhalten.

Durch Multiplikation dieses Wertes mit 5·349 erhält man den der Abscheidung eines in Milligrammen ausgedrückten Atomgewichtes von Kupfer, Zink oder Kadmium entsprechenden Wärmeverlust, der dann weiter zur Berechnung der Polarisation benutzt wurde, da er ja nichts anderes als das Wärmeäquivalent der der Polarisation entsprechenden Stromenergie ist.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

I die mittlere Stromintensität in Amp.,
$I\Delta$ die mittlere Stromenergie in Volt-Amp.,
w die gemessene Wärmemenge, } in Grammkalorien.
$w + \alpha I\Delta t$ die der Stromintensität I entsprechende Gesamtwärme } in Grammkalorien.
W die der Stromintensität 0·01 Amp. entsprechende Gesamtwärme } in Grammkalorien.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Kupfersulfat bei 0°.				
A.				
Ohne Polarisation.				
0·025350	0·015756	74·62	88·02	34·74
Mit Polarisation.				
0·014865	0·031127	24·78	51·25	34·48
				Mittel 34·61

$\alpha I'^2 r t =$ 4·58 Kal.
$w =$ 24·78

29·36
für $I = 0.01$ Amp. 19·75
Gesamtwärme der Batterie 34·61
Wärmeverlust „ „ 14·86.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
B.				
Ohne Polarisation.				
0·028016	0·018971	81·93	98·06	35·00
Mit Polarisation.				
0·014351	0·029992	24·24	49·74	34·66
				Mittel 34·83

$\alpha I'^2 r t =$ 4·23 Kal.
$w =$ 24·24 „

28·47 „
für $I = 0·01$ Amp. 19·84 „
Gesamtwärme der Batterie 34·83 „
Wärmeverlust „ „ 14·99 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Kupfersulfat bei 40°.				
A.				
Ohne Polarisation.				
0·024534	0·019533	69·31	85·92	35·02
Mit Polarisation.				
0·013661	0·026820	24·98	47·79	34·98
				Mittel 35·00

$\alpha I'^2 r t =$ 5·15 Kal.
$w =$ 24·98 „

30·13 „
für $I = 0·01$ Amp. 22·06 „
Gesamtwärme der Batterie 35·00 „
Wärmeverlust „ „ 12·94 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W

B.

Ohne Polarisation.

0·023831	0·017647	67·41	82·41	34·59

Mit Polarisation.

0·012936	0·025360	22·76	44·32	34·26
				Mittel 34·43

$\alpha I'^2 rt =$ 4·42 Kal.
$w =$ 22·76 „
27·18 „
für $I = 0·01$ Amp. 21·01 „
Gesamtwärme der Batterie 34·43 „
Wärmeverlust „ „ 13·42 „

C.

Ohne Polarisation.

0·016797	0·0088924	52·00	59·56	35·46

Mit Polarisation.

0·010822	0·020301	20·74	38·00	35·11
				Mittel 35·29

$\alpha I'^2 rt =$ 3·13 Kal.
$w =$ 20·74 „
23·87 „
für $I = 0·01$ Amp. 22·06 „
Gesamtwärme der Batterie 35·29 „
Wärmeverlust „ „ 13·23 „

Zinksulfat bei 0°.

A.

Ohne Polarisation.

0·022177	0·011698	69·23	79·18	35·70

Mit Polarisation.

0·0057797	0·016919	6·01	20·40	35·30
				Mittel 35·50

$\alpha I'^2 rt =$ 0·68 Kal.
$w =$ 6·01 „
6·69 „
für $I = 0·01$ Amp. 11·58 „
Gesamtwärme der Batterie 35·50 „
Wärmeverlust „ „ 23·92 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
B.				
Ohne Polarisation.				
0·014698	0·0053958	46·24	50·83	34·58
Mit Polarisation.				
0·0047325	0·013451	4·60	16·04	34·89
				Mittel 34·24

$\alpha I'^2 rt =$ 0·48 Kal.
$w =$ 4·60 „

5·08 „
für $I = 0·01$ Amp. 10·73 „
Gesamtwärme der Batterie 34·24 „
Wärmeverlust „ „ 23·51 „

Zinksulfat bei 40°.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
A.				
Ohne Polarisation.				
0·022070	0·015123	65·20	78·06	35·37
Mit Polarisation.				
0·0061390	0·016778	7·12	21·35	34·78
				Mittel 35·08

$\alpha I'^2 rt =$ 1·00 Kal.
$w =$ 7·12 „

8·12 „
für $I = 0·01$ Amp. 13·23 „
Gesamtwärme der Batterie 35·08 „
Wärmeverlust „ „ 21·85 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
B.				
Ohne Polarisation.				
0·021023	0·013690	61·94	73·58	35·00
Mit Polarisation.				
0·0060558	0·016695	6·78	20·98	34·64
				Mittel 34·82

$\alpha I'^2 rt =$ 0·97 Kal.
$w =$ 6·78 „

7·75 „
für $I = 0·01$ Amp. 12·80 „
Gesamtwärme der Batterie 34·82 „
Wärmeverlust „ „ 22·02 „

Kadmiumsulfat bei 0°.

A.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Ohne Polarisation.				
0·020000	0·0089675	65·41	73·04	36·52
Mit Polarisation.				
0·0069455	0·018358	10·07	25·68	36·97
				Mittel 36·75

$\alpha I'^2 r t$ = 0·92 Kal.
w = 10·07 „
10·99 „
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. 15·82 „
Gesamtwärme der Batterie 36·75 „
Wärmeverlust „ „ 20·93 „

B.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Ohne Polarisation.				
0·018069	0·0073570	56·84	63·10	34·92
Mit Polarisation.				
0·0078384	0·019968	9·69	26·67	34·03
				Mittel 34·48

$\alpha I'^2 r t$ = 1·17 Kal.
w = 9·69 „
10·86 „
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. 13·85 „
Gesamtwärme der Batterie 34·48 „
Wärmeverlust „ „ 20·63 „

Kadmiumsulfat bei 40°.

A.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Ohne Polarisation.				
0·020566	0·012824	61·40	72·30	35·15
Mit Polarisation.				
0·0074139	0·018687	9·91	25·80	34·80
				Mittel 34·98

$\alpha I'^2 r t$ = 1·42 Kal.
w = 9·91 „
11·33 „
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. 15·28 „
Gesamtwärme der Batterie 34·98 „
Wärmeverlust „ „ 19·70 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
B.				
Ohne Polarisation.				
0·015280	0·0071348	49·90	55·97	36·62
Mit Polarisation.				
0·0063300	0·015647	9·47	22·78	35·99
				Mittel 36·31

$\alpha I'^2 rt =$ 1·04 Kal.
$w =$ 9·47 „
10·51 „
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. 16·60 „
Gesamtwärme der Batterie 36·31 „
Wärmeverlust „ „ 19·71 „

Kupfernitrat bei 0°.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
A.				
Ohne Polarisation.				
0·020410	0·0096894	63·62	71·86	35·20
Mit Polarisation.				
0·011073	0·022710	20·27	39·58	35·74
				Mittel 35·47

$\alpha I'^2 rt =$ 2·42 Kal.
$w =$ 20·27 „
22·69 „
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. 20·49 „
Gesamtwärme der Batterie 35·47 „
Wärmeverlust „ „ 14·98 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
B.				
Ohne Polarisation.				
0·021770	0·011020	68·05	77·42	35·56
Mit Polarisation.				
0·011402	0·023470	20·22	40·18	35·24
				Mittel 35·40

$\alpha I'^2 rt =$ 2·57 Kal.
$w =$ 20·22 „
22·79 „
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. 19·99 „
Gesamtwärme der Batterie 35·40 „
Wärmeverlust „ „ 15·41 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
Kupfernitrat bei 40°.				
A.				
Ohne Polarisation.				
0·020878	0·013310	62·84	74·16	35·52
Mit Polarisation.				
0·011652	0·023264	22·16	41·94	36·00
				Mittel 35·76

$\alpha I'^2 rt =$ 3·53 Kal.
$w =$ 22·16 „

25·69 „
für $I = 0·01$ Amp. 22·05 „
Gesamtwärme der Batterie 35·76 „
Wärmeverlust „ „ 13·71 „

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
B.				
Ohne Polarisation.				
0·020186	0·012449	61·31	71·90	35·70
Mit Polarisation.				
0·011177	0·022118	21·99	40·80	36·50
				Mittel 36·10

$\alpha I'^2 rt =$ 3·25 Kal.
$w =$ 21·99 „

25·24 „
für $I = 0·01$ Amp. 22·58 „
Gesamtwärme der Batterie 36·10 „
Wärmeverlust „ „ 13·52 „

In der nachstehenden kleinen Tabelle sind unter w_1 die Mittelwerte der sich aus den vorstehenden Versuchen ergebenden Wärmeverluste der Batterie, unter w_2 die der Abscheidung eines in Milligrammen ausgedrückten Atomgewichtes der Metalle entsprechenden Wärmeverluste, unter p endlich die aus den Wärmeverlusten berechneten Werte der Polarisation zusammengestellt.

Elektrolyt	Temperatur	w_1 g-Kalorien	w_2 g-Kalorien	p Volt
Kupfersulfat	0°	14·93	79·86	1·756
	40	13·20	70·61	1·552
Zinksulfat	0	23·72	126·88	2·790
	40	21·94	117·36	2·580
Kadmiumsulfat	0	20·78	111·15	2·444
	40	19·71	105·43	2·318
Kupfernitrat	0	15·20	81·31	1·788
	40	13·62	72·85	1·602

Die auf die Temperatur des schmelzenden Eises bezüglichen Polarisationswerte sind durchweg etwas grösser als die seinerzeit von mir mit Hilfe der den Strom unterbrechenden Stimmgabel gefundenen Werte:

	p kalorimetrisch	p galvanometrisch
Kupfersulfat	1·756 Volt	1·660 Volt
Zinksulfat	2·790	2·715
Kadmiumsulfat	2·444	2·364
Kupfernitrat	1·788	1·636

Die Temperaturkoëffizienten der Polarisation in den vier untersuchten Lösungen betragen:

	$\frac{dp}{dT}$
Kupfersulfat	— 0·00508 Volt
Zinksulfat	— 0·00524
Kadmiumsulfat	— 0·00315
Kupfernitrat	— 0·00465

Auch diese Werte sind wesentlich grösser als die mittels der Stimmgabel gefundenen.

Nimmt man an, dass sich die Werte von Favre auf Zimmertemperatur, also auf etwa 20°, beziehen, so ergiebt sich zwischen den von ihm und mir erhaltenen Werten für die der Batterie während der Abscheidung eines Atomgewichtes der betreffenden Metalle entzogene Wärmemenge folgender Vergleich:

	Favre	Jahn
Kupfersulfat	76·06 Kal.	75·23 Kal.
Zinksulfat	132·98	122·12
Kadmiumsulfat	108·94	108·30
Kupfernitrat	75·54	77·10

Eine grössere Abweichung ergiebt sich also nur für Zinksulfat.

Die Thermodynamik lehrt, dass die Differenzen der Polarisationswerte gleich den elektromotorischen Kräften der aus den betreffenden Metallen und Lösungen zu formierenden Elemente sein müssen. Das trifft auch für die oben gegebenen Werte mit sehr grosser Annäherung zu:

Temperatur	Differenz der Polarisationen	Gefundene elektrom. Kraft
	$p_{ZnSO_4} - p_{CuSO_4}$	$Zn, ZnSO_4 \parallel CuSO_4, Cu$
0°	1·034 Volt	1·096 Volt
40	1·028	1·096
	$p_{CdSO_4} - p_{CuSO_4}$	$Cd, CdSO_4 \parallel CuSO_4, Cu$
0°	0·688 Volt	0·678 Volt
20	0·727	0·748 (nach Braun)

Auffallend ist das Verhalten des zuletzt angeführten Elementes, da es eine mit steigender Temperatur steigende elektromotorische Kraft

hat, so dass nach dem bekannten Satz von v. Helmholtz die Gesamtwärme kleiner sein müsste als die Stromwärme. Das ist nun aber nicht der Fall, vielmehr ist nach meinen und Thomsens[1]) Messungen die Stromwärme sowohl bei 0° als bei 20° mit der Gesamtwärme identisch. Ich habe die Messungen bei 0° in der Weise ausgeführt, dass durch das in dem Eiskalorimeter befindliche Element der Strom eines Bunsenschen Elementes geleitet wurde. Haben alle Buchstaben die früher angegebene Bedeutung, so erhält man nach Entwickelungen, die an anderer Stelle gegeben worden sind[2]):

$$w - \alpha I \Delta t = Q$$

für die gesamte Wärmemenge, welche das Element bei der Stromintensität I ohne das Hilfselement entwickelt hätte. Ich fand in zwei Versuchen:

I	$I\Delta$	w	$w - \alpha I \Delta t$	W
0·088837	0·12104	154·49	51·57	31·05
0·081240	0·10406	135·36	46·88	30·87
				Mittel 30·96

W giebt die der Auflösung eines Atomgewichtes Kadmium entsprechende Wärmemenge. Die Stromwärme für 0° beträgt 30·84 Kal., ist also mit der bei derselben Temperatur gefundenen Gesamtwärme identisch. Bei 20° fand Thomsen:

$$(Cd,\ O,\ SO_3\,aq) = 89{\cdot}88 \text{ Kal.}$$
$$(Cu,\ O,\ SO_3\,aq) = 55{\cdot}96 \text{ ,,}$$

Daraus würde sich also die Gesamtwärme des fraglichen Elementes zu 33·92 Kal. berechnen, die wieder mit der von Braun bei angenähert derselben Temperatur ermittelten Stromwärme 34·02 Kal. identisch ist. Das Element hätte demnach eine mit der Temperatur veränderliche elekromotorische Kraft, nicht weil die Gesamtwärme und die Stromwärme voneinander verschieden sind, sondern weil sich die erstere mit der Temperatur ändert. Da ich nun seinerzeit[3]) für die Zersetzungswärme des Zinksulfates bei 0° scharf die Thomsensche Zahl erhalten habe (106·02 Kal. statt 106·09 Kal.), andererseits die Gesamtwärme des Daniellschen Elementes sich mit der Temperatur nicht ändert, denn ich fand bei 0° 50·11 Kal., während Thomsen bei 20° 50·29 Kal. ermittelte, so muss also auch die Zersetzungswärme des Kupfersulfates von der Temperatur unabhängig sein. Die Veränderlichkeit der Gesamt-

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 499.
[2]) Wied. Ann. **28**, 24 (1886).
[3]) Wied. Ann. **25**, 538 (1885).

wärme des Elementes Cd, $CdSO_4$ ‖ $CuSO_4$, Cu kann also nur auf den Umstand zurückgeführt werden, dass das gelöste Kadmiumsulfat eine mit steigender Temperatur steigende Bildungswärme hat, und zwar würde unter Zugrundelegung des Wertes:

$$(Cu,\ O,\ SO_3\,aq) = 55{\cdot}96 \text{ Kal.}$$

bei 0°:

$$(Cd,\ O,\ SO_3\,aq) = 86{\cdot}92 \text{ Kal.}$$

zu setzen sein, während sich, wie schon erwähnt, bei 20°

$$(Cd,\ O,\ SO_3\,aq) = 89{\cdot}88 \text{ Kal.}$$

ergeben hatte. Der Grund hierfür kann wohl nur in dem merkwürdigen Molekularzustand gesucht werden, in welchem sich das Kadmiumsulfat innerhalb seiner konzentrierteren Lösungen befindet. Dieselben enthalten, wie die Messungen von Wershoven[1]) über ihre elektrische Leitfähigkeit zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht haben, die Molekularaggregate, deren Existenz in den Lösungen der Halogenverbindungen bereits Hittorf und Grotrian nachgewiesen hatten. Da nun eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft mit Notwendigkeit auf eine Verminderung der Konzentration der Kadmiumionen hinweist, so müsste die Konzentration der einfachen Molekeln $CdSO_4$ bei höherer Temperatur eine geringere sein, als bei niederer, d. h. die Molekularaggregate $Cd_x\ (SO_4)_x$ müssten aus den einfachen Molekeln unter Wärmeabsorption entstehen. Darauf deutet vielleicht auch die ziemlich bedeutende positive Lösungswärme hin, die das krystallisierte Hydrat des Kadmiumsulfates im Gegensatz zu den Hydraten des Zink- und des Kupfersulfates zeigt. Die Lösungswärmen betragen nach Thomsen:

$$CuSO_4 + 5H_2O - 2{\cdot}75 \text{ Kal.}$$
$$ZnSO_4 + 7H_2O - 4.26 \text{ „}$$
$$CdSO_4 + {}^8/_3\,H_2O + 2{\cdot}66 \text{ „}$$

Ich beabsichtige, diese Verhältnisse von einem meiner Schüler näher untersuchen zu lassen.

Aus der für Kupfernitrat ermittelten Polarisation lässt sich die für Silbernitrat und Bleinitrat auf folgendem Wege ermitteln.

Ich fand für die elektromotorische Kraft des Elementes Cu, $Cu(NO_3)_2$ ‖ $AgNO_3$, Ag bei 0°:

0·458 Volt.

Demnach beträgt die Polarisation in Silbernitrat bei 0°:

1·330 Volt.

Für die Gesamtwärme des Elementes ergaben sich bei 0° die folgenden Werte:

[1]) Diese Zeitschr. 5, 481 (1890).

I	$I\Delta$	w	$w - \alpha I\Delta t$	W
0·080701	0·11483	144·42	46·78	31·01
0·089627	0·12281	156·03	51·60	30·80
				Mittel 30·91

Da die Stromwärme bei 0° 20·83 Kal. beträgt, so berechnet sich die gebundene Wärme zu 10·08 Kal.,
woraus sich nach dem Theorem von v. Helmholtz

$$\frac{dE}{dt} = -0{\cdot}000812 \text{ Volt}$$

ergiebt. Demnach beträgt die Polarisation in Silbernitrat bei 40° unter Benutzung des bei derselben Temperatur ermittelten Wertes für die Polarisation in Kupfernitrat 1·177 Volt.

Für das Element $Pb, Pb(NO_3)_2 \parallel AgNO_3, Ag$ fand ich bei 0° die elektromotorische Kraft 0·932 Volt.
Demnach beträgt bei 0° unter Benutzung des soeben für Silbernitrat gefundenen Wertes die Polarisation in Bleinitrat

2·262 Volt.

Für die Gesamtwärme dieses Elementes ergab sich bei 0°:

I	$I\Delta$	w	$w - \alpha I\Delta t$	W
0·090556	0·12454	193·88	87·98	51·97
0·065751	0·099966	148·35	63·35	51·54
				Mittel 51·76

Da sich die Stromwärme für dieselbe Temperatur zu 42·39 Kal. berechnet, so beträgt die gebundene Wärme 9·37 Kal. und der Temperaturkoëffizient des Elementes gemäss dem Helmholtzschen Satz:

$$\frac{dE}{dt} = -0{\cdot}000755 \text{ Volt},$$

so dass sich für die Polarisation in Bleinitrat bei 40° der Wert

2·079 Volt

ergiebt.

Diese Werte lassen sich durch die Messungen mit dem Element $Pb, Pb(NO_3)_2 \parallel Cu(NO_3)_2, Cu$ kontrollieren. Für die Gesamtwärme des zuletzt genannten Elementes fand ich bei 0°:

I	$I\Delta$	w	$w - \alpha I\Delta t$	W
0·062894	0·094955	104·77	24·03	20·44
0·063887	0·096669	106·72	24·52	20·53
				Mittel 20·49

Die elektromotorische Kraft des Elementes beträgt bei 0°

$$0.484 \text{ Volt},$$

es ergiebt sich demnach für die Polarisation in Bleinitrat bei derselben Temperatur: $0.484 + 1.788 = 2.272$ Volt.

Da sich für die Stromwärme bei 0° der Wert 22·02 Kal. berechnet, so beträgt die gebundene Wärme — 1·53 Kal., und der Temperaturkoëffizient ergiebt sich zu

$$\frac{dE}{dt} = + 0.000123 \text{ Volt.}$$

Demnach findet man für die Polarisation in Bleinitrat bei 40°:

$$0.485 + 1.602 = 2.087 \text{ Volt.}$$

In den nachstehenden Tabellen sind die für die Polarisationen, sowie deren Temperaturkoëffizienten gefundenen Werte zusammengestellt:

Elektrolyt	Polarisation		Temperaturkoëffizient
	bei 0°	bei 40°	
Kupfersulfat	1·756 Volt	1·552 Volt	— 0·00508 Volt
Zinksulfat	2·790	2·580	— 0·00524
Kadmiumsulfat	2·444	2·318	— 0·00315
Kupfernitrat	1·788	1·602	— 0·00465
Bleinitrat	2·267	2·083	— 0·00460
Silbernitrat	1·330	1·177	— 0·00382

Die in den Zersetzungszellen lokalisierten Wärmetönungen.

Nach den Resultaten der Messungen verschiedener Experimentatoren verschwindet im äusseren die Zersetzungszelle enthaltenden Stromkreis endgültig die Zersetzungswärme des betreffenden Elektrolyten. Der Überschuss der der Batterie entzogenen Wärmemenge über diese Zersetzungswärme giebt die Summe der an den Elektroden der Zersetzungszelle lokalisierten Wärmetönung. Setzen wir für die Zersetzungswärmen der untersuchten Elektrolyte die Werte:

$(Cu, O, SO_3aq) = 55.96$ Kal.
$(Zn, O, SO_3aq) = 106.09$ „
$(Cd, O, SO_3aq) = 86.54$ „ bei 0°
89.88 „ bei 40° (?)
$(Cu, O, N_2O_5aq) = 52.41$ „
$(Pb, O, N_2O_5aq) = 68.07$ „
$(Ag_2, O, N_2O_5aq) = 16.78$ „

so erhalten wir für die entsprechenden lokalen Wärmetönungen:

Kupfersulfat bei 0°: $79.86 - 55.96 = 23.90$ Kal.
bei 40°: $70.61 - 55.96 = 14.65$ „

Zinksulfat	bei 0°:	126·88 — 106·09 = 20·79 Kal.
	bei 40°:	117·36 — 106·09 = 11·27 „
Kadmiumsulfat	bei 0°:	111·15 — 86·54 = 24·61 „
	bei 40°:	105·43 — 89·88 = 15·55 „
Kupfernitrat	bei 0°:	81·31 — 52·41 = 28·90 „
	bei 40°:	72·85 — 52·41 = 20·44 „
Bleinitrat	bei 0°:	103·11 — 68·07 = 35·04 „
	bei 40°:	94·74 — 68·07 = 26·67 „
Silbernitrat	bei 0°:	60·49 — 16·78 = 43·71 „
	bei 40°:	53·52 — 16·78 = 36·75 „

Wie viel von diesen Wärmemengen wird nun an der Kathode, wie viel an der Anode entwickelt?

Es liegt auf der Hand, dass die an der Kathode lokalisierte Wärmetönung nichts anderes sein kann als die Peltierwärme an dem Kontakt zwischen dem Metall und dem Elektrolyt. Um also zu einem weiteren Einblick über die Wärmeerscheinungen innerhalb der Zersetzungszellen zu gelangen, kam alles darauf an, diese Peltierwärmen mit möglichster Genauigkeit zu messen.

Ich habe schon vor einigen Jahren gelegentlich der ersten von mir ausgeführten absoluten Messungen der Peltiereffekte an dem Kontakt heterogener Metalle[1]) einige Versuche über die Peltierwärmen an den Kontakten von Metallen und Elektrolyten ausgeführt, deren Resultate zwar untereinander leidlich übereinstimmten, dagegen mit dem für die Metalle als gültig befundenen Thomsonschen Satz auch nicht angenähert im Einklang standen. Die späteren Versuche von Gill[2]), die allerdings nicht die absoluten sondern nur die relativen Werte der gesuchten Peltierwärmen kennen lehrten, liessen die Gültigkeit des Thomsonschen Satzes als im hohen Grade wahrscheinlich erkennen und standen auch mit den durch thermodynamische Betrachtungen nahe gelegten Schlüssen im Einklang.

Da die Vorgänge bei dem Übergange des Stromes von einem Elektrolyten zu einer unpolisierbaren Elektrode vollkommen reversibel sind, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht bei konstant gehaltener Temperatur: $0 = \delta U - T\delta S$ oder $\delta U = T\delta S$
wenn U die Gesamtenergie, T die in absoluten Graden gemessene Temperatur und S die Entropie des Systemes bezeichnet. Es sei die Entropie des die Elektrode bildenden Metalles s_m, die Entropie der in der Lösung befindlichen Kationen σ und deren Konzentration c. Treten infolge des Stromdurchganges δn Atome des Metalles als Kationen in die Lösung

[1]) Wied. Ann. **34**, 755 (1888).
[2]) Wied. Ann. **40**, 137 (1890).

über, so beträgt die Änderung der Entropie nach den bekannten Formeln von Planck:

$$(\sigma - s_m - \log c)\,\delta n$$

so dass wir für die bei diesem Übergange entwickelte Peltierwärme erhalten:

$$\delta W = T(s_m - \sigma + \log c)\,\delta n.$$

Der absolute Wert der Peltierwärme lässt sich mit Hilfe dieser Formel nicht berechnen, da sowohl s_m als σ unbekannt sind; wohl aber lassen sich aus dieser Formel einige nicht uninteressante Schlüsse ziehen. Die Peltierwärme muss der absoluten Temperatur proportional sein, sie muss ferner von der chemischen Natur des in der Lösung enthaltenen Anion unabhängig sein. An der Anode muss dieselbe Wärmemenge entwickelt werden, die an der Kathode absorbiert wird, oder umgekehrt, ein Schluss, den die Versuche über die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte bestätigt haben. Es folgt des weiteren aus unserer Formel, dass die Peltierwärme von der Konzentration der elektrolytischen Lösung abhängen und zwar mit steigender Konzentration steigen muss. Das haben Gills Versuche in der That bestätigt.

Was meine älteren Messungen über die Peltierwärmen an dem Kontakt von Metallen und Elektrolyten anbelangt, so lehrten die ersten Versuche bei der Wiederaufnahme des Problemes, dass dieselben unrichtig sind, hauptsächlich weil in dem damals benutzten Apparat die Strömungen der Flüssigkeit nicht genügend erschwert waren. So lange sich die Anode in dem Kalorimeter befindet, hat das nichts zu sagen, da die konzentrierte Lösung von der Anode zu Boden sinkt und die verdünnte Lösung von der Kathode nicht in das Kalorimeter gelangen kann. Bei umgekehrter Stromrichtung hingegen diffundiert die schwerere Anodenflüssigkeit in die im Kalorimeter befindliche Flüssigkeitssäule hinein, wodurch die gemessene Wärmemenge zu gross, die Peltierwärme also zu klein ausfallen muss. Ich richtete daher bei Wiederholung der Messungen mein Augenmerk hauptsächlich darauf, diese Strömungen in der Flüssigkeit auf ein Minimum zu reduzieren. Ausserordentlich zeitraubende und mühsame Vorversuche, bei denen ich mich der wertvollen Unterstützung meines Freundes O. Schönrock zu erfreuen hatte, führten schliesslich zu dem folgenden Verfahren, welches das angestrebte Ziel mit hinreichender Annäherung erreichen liess.

Der Apparat (Fig. 2) bestand aus zwei Teilen: dem Gläschen a, in welches eine mit Emailglas sorgfältig isolierte Platinelektrode c eingeschmolzen war, und dem oben sich erweiternden Steigrohr d, welches durch den Schliff b luft- und wasserdicht in das Gläschen a eingesetzt werden konnte. Die in dem Gläschen a befindliche Elektrode wurde auf galva-

nischem Wege mit dem betreffenden Metall, dessen Lösung untersucht werden sollte, überzogen. Man füllte nun zunächst das Gläschen *a* bis zum Niveau *c* mit der elektrolytischen Lösung, setzte darauf den Schliff ein und füllte das Rohr *d*; hierauf wurde in die Erweiterung des Steigrohres eine kleine mit derselben Lösung gefüllte Thonzelle eingesetzt, in die die zweite Elektrode tauchte.

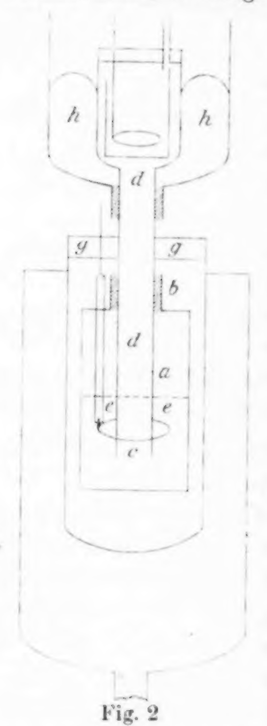


Fig. 2

Das Eiskalorimeter, dessen Aufnahmegefäss durch den Gummistopfen *g* verschlossen war, hatte ich für diese Versuche in etwas modifizierter Form herstellen lassen. Um die schon ohnehin im Verhältnis zu der zu messenden Peltierwärme grosse Joulewärme nicht unnötig zu vermehren, wurde der zu benutzende Apparat und dem entsprechend das Aufnahmegefäss des Kalorimeters möglichst kurz (5—6 cm) hergestellt. Es hatte sich ferner der Übelstand geltend gemacht, dass bei dem üblichen Ansatz des Kalorimetermantels an das Aufnahmegefäss unter einem spitzen Winkel die dünne Eisschicht, die sich oben bildet, sehr schnell abschmilzt, so dass die Versuche aufhören, untereinander vergleichbar zu sein. Der Mantel wurde daher rechtwinklig an das Aufnahmegefäss angesetzt: das letztere umgab sich dann in seiner ganzen Länge mit einem gleichmässig dicken Eiscylinder, der eine genügend grosse Anzahl von Versuchen aushielt. Das Aufnahmegefäss des Kalorimeters war, um eine schnellere Wärmeabgabe zu bewirken, mit Quecksilber gefüllt. Ebenso wurde die Glasschale *h*, welche den aus dem Kalorimeter hervorragenden Teil des Apparates enthielt, mit Quecksilber gefüllt, um eine schnelle Abgabe der daselbst entwickelten Wärme an das umgebende Eis zu ermöglichen. Die Konzentrationen der Lösungen waren dieselben wie die für die früheren Versuche benutzten; der Strom wurde während einer Stunde durch den Apparat geleitet und die beiden Galvanometer in regelmässigen Intervallen von fünf Minuten abgelesen.

Die an das Kalorimeter abgegebene Wärme setzt sich zusammen aus einem bei unveränderter Lage des Apparates unveränderten Bruchteil der Joulewärme, sowie der je nach der in dem Kalorimeter befindlichen Elektrode positiven oder negativen Peltierwärme. Wir erhalten demnach, je nachdem sich die Anode oder die Kathode in dem Kalori-

meter befindet, für die entwickelte Wärmemenge:

$$W_a = x\alpha I^2 rt + \pi It$$
$$W_k = x\alpha I^2 rt - \pi It$$

wenn π die der Einheit der Stromintensität und der Zeit entsprechende Peltierwärme bezeichnet. Daraus ergiebt sich:

$$\pi = \frac{W_a - W_k}{2It}$$

oder für die der Auflösung beziehlich der Abscheidung eines Atomgewichtes der betreffenden Metalle während einer Stunde entsprechende Peltierwärme:

$$P = \frac{(W_a - W_k)\, I_0}{2I}$$

wo $I_0 = 0.05349$ Amp. zu setzen ist.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

Kupfer in Kupfersulfat.

Elektrode im Kalorimeter	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge	P
Anode	0·014176 Amp.	80·77 Kal.	
„	0·014120 „	80·85 „	
Kathode	0·014031 „	75·60 „	
Mittel	0·014109 „		± 9·86 Kal.
Anode	0·017538 „	145·30 „	
Kathode	0·017175 „	139·36 „	
Mittel	0·017357 „		± 9·31 „
Anode	0·024556 „	229·35 „	
Kathode	0·024372 „	221·18 „	
Mittel	0·024464 „		± 8·93 „
		Mittel	± 9·37 Kal.

Die scheinbare Verringerung der Peltierwärme mit steigender Stromintensität glaube ich dem Umstande zuschreiben zu sollen, dass mit steigender Stromintensität die Konzentrationsunterschiede zwischen den Lösungen an den beiden Elektroden wachsen, so dass der Fehler, der meine älteren Messungen ganz unrichtig ausfallen liess, schwerer ins Gewicht fällt.

Kadmium in Kadmiumsulfat.

Elektrode im Kalorimeter	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge	P
Anode	0·024295 Amp.	219·11 Kal.	
Kathode	0·024212 „	212·11 „	
Mittel	0·024252 „		± 7·72 Kal.
Anode	0·024257 „	222·28 Kal.	
Kathode	0·023897 „	215·43 „	
Mittel	0·024077 „		± 7·50 „
		Mittel	± 7·61 Kal.

Zink in Zinksulfat.

Elektrode im Kalorimeter	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge	P
Anode	0·024191 Amp.	212·25 Kal.	
Kathode	0·024061 „	203·46 „	
Mittel	0·024126 „		+ 9·75 Kal.
Anode	0·024572 „	221·34 „	
Kathode	0·024468 „	213·13 „	
Mittel	0·024520 „		+ 8·92 „
		Mittel	+ 9·34 „

Gemäss dem für Metalle durch meine älteren Versuche bestätigten Thomsonschen Satz ist der Peltiereffekt gegeben durch die Beziehung:

$$P = -\alpha I_0 \frac{d\pi}{dT} T.t,$$

wenn $\frac{d\pi}{dT}$ die thermoelektromotorische Kraft an dem Kontakte des Metalles und des Elektrolyten bezeichnet. Für die kalorimetrisch untersuchten Kombinationen ist der Wert $\frac{d\pi}{dT}$ von Bouty[1]) und Gockel[2]) in guter Übereinstimmung ermittelt worden, und zwar ergab sich:

	$\frac{d\pi}{dT}$		Mittel
Kupfer | Kupfersulfat	0·000754 Volt	(Gockel)	
	0·000757 „	(Bouty)	0·000756 Volt.
Zink | Zinksulfat	0·000760 „	(Gockel)	
	0·000766 „	(Bouty)	0·000763 „
Kadmium | Kadmiumsulfat	0·000658 „	(Bouty)	0·000658 „

Berechnet man mit Hilfe dieser Daten die Peltierwärmen für die Temperatur des schmelzenden Eises ($T = 273$), so ergiebt sich:

	P berechnet	P gefunden
Kupfer | Kupfersulfat	+ 9·38 Kal.	+ 9·37 Kal.
Zink | Zinksulfat	+ 9·47 „	+ 9·34 „
Kadmium | Kadmiumsulfat	+ 8·17 „	+ 7·61 „

Der Thomsonsche Satz ist also durch diese Versuche auch für die Kontakte von Metallen und Elektrolyten bestätigt worden.

Nun liegt es auf der Hand, dass auch in einer polarisierten Zersetzungszelle die an der Kathode lokalisierte Wärmetönung nichts anderes sein kann, als die dem Kontakt des Metalles und des betreffenden Elektrolyten entsprechende Peltierwärme. Ziehen wir also von der

[1]) Wiedemann, Elektrizität II, 309.

[2]) Wied. Ann. **24**, 618 (1885).

gesamten in der Zersetzungszelle lokalisierten Wärmemenge die auf die Kathode bezügliche Peltierwärme ab, so erhalten wir die an der Anode lokalisierte Wärmetönung. Dieselbe beträgt für:

Kupfersulfat	bei 0°:	23·90 + 9·38 = 33·28	Kal.
	bei 40°:	14·65 + 10·75 = 25·40	„
Zinksulfat	bei 0°:	20·79 + 9·47 = 30·26	„
	bei 40°:	11·27 + 10·86 = 22·13	„
Kadmiumsulfat	bei 0°:	24·61 + 8·17 = 32·78	„
	bei 40°:	15·55 + 9·37 = 24·92	„
Kupfernitrat	bei 0°:	28·90 + 9·38 = 38·28	„
	bei 40°:	20·44 + 10·75 = 31·19	„
Bleinitrat	bei 0°:	35·04 + 2·19 = 37·23	„
	bei 40°:	26·67 + 2·51 = 29·18	„
Silbernitrat	bei 0°:	43·71 — 2·26 = 41·45	„
	bei 40°:	36·75 — 2·59 = 34·16	„

Für die drei untersuchten Sulfate, sowie für Kupfernitrat und Bleinitrat sind diese Wärmetönungen angenähert gleich gross. Das Silbernitrat weicht bedeutend von den beiden anderen Nitraten ab.

Zur Thermochemie der Ionen.

Durch den experimentellen Nachweis der keineswegs selbstverständlichen Gültigkeit des Thomsonschen Satzes für die in Bezug auf das Kation reversibelen Elektroden ist nun auch die Richtigkeit der seinerzeit für die Berechnung der Ionisierungswärme der Metalle von Ostwald[1]) angewendeten Methode erwiesen.

Die an einer in Bezug auf das Kation reversibelen Elektrode bestehende Potentialdifferenz (π) ist gegeben durch die Änderung der freien Energie, welche durch den Übergang der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Menge der gelösten Kationen in kompaktes Metall bedingt wird. Wir erhalten demnach:

$$\pi = \delta U - T(s_m - \sigma + \log c)\,\delta n.$$

δU giebt die bei der Ionisierung des betreffenden Metalles entwickelte Wärmemenge. Da ferner durch die oben erörterten Versuche erwiesen worden ist, dass

$$-T(s_m - \sigma + \log c)\,\delta n = T\frac{d\pi}{dT}$$

ist, so erhalten wir für die Ionisierungswärme:

$$\delta U = \pi - T\frac{d\pi}{dT}.$$

Die Peltierwärme repräsentiert demnach die den reversibelen Elektroden

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 501 (1893).

entsprechende Helmholtz-Wärme, um eine ganz zweckentsprechende, von F. Streintz vorgeschlagene Bezeichnungsweise zu benutzen.

Die Potentialdifferenzen π sind durch die Messungen von Ostwald und Neumann bekannt. Die unter Zugrundelegung dieser auf 20° bezüglichen Werte, sowie der von Gockel und Bouty ermittelten thermoelektromotorischen Kräfte berechneten Ionisierungswärmen betragen bei 20°:

Metall	Peltierwärme	Potentialdifferenz	Ionisierungswärme
Kupfer	— 10·07 Kal.	— 0·585 Volt	— 16·47 Kal.
Zink	— 10·17 „	+ 0·524 „	+ 33·95 „
Kadmium	— 8·77 „	+ 0·162 „	+ 16·12 „
Blei	— 2·43 „	— 0·079 „	— 1·16 „
Silber	+ 2·35 „	— 1·055 „	— 50·34 „

Für Silber wurde nach Gockel:

$$\frac{d\pi}{dT} = -0.000176 \text{ Volt}$$

für Blei nach Bouty:

$$\frac{d\pi}{dT} = -0{\cdot}000182 \text{ Volt}$$

gesetzt.

Während der Zersetzung des Elektrolyten durch den Strom wird das Metall an der Kathode aus dem Ionenzustand in den kompakten Zustand übergeführt. Die diesem Vorgang entsprechende Wärmetönung kennen wir nach den obigen Rechnungen. Es muss mithin die Zersetzungswärme des Elektrolyten vermindert um die Ionisierungswärme des betreffenden metallischen Kation die dem chemischen Vorgang an der Anode entsprechende Wärmetönung geben. Für die untersuchten Nitrate ergiebt sich so für die bei 20° dem Anodenprozess entsprechende Wärmeabsorption:

Kupfernitrat:	52·41 + 16·47 = 68·88 Kal.
Bleinitrat:	68·07 + 1·16 = 69·23 „
Silbernitrat:	16·78 + 50·34 = 67·12 „
	Mittel 68·41 Kal.

Es werden also im Mittel dieser drei nur wenig voneinander abweichenden Werte 68·41 Kal., d. h. die der Bildung einer Molekel Wasser aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff entsprechenden Wärmemenge absorbiert. Nun besteht aber der an der Anode sich abspielende Prozess darin, dass die von dem Strom herangeführten NO_3-Ionen eine Molekel Wasser in zwei gelöste Wasserstoffionen, mit

denen sie sich sogleich zu Salpetersäure vereinen, und eine halbe Molekel gasförmigen Sauerstoff zerspalten. Es folgt also aus unserem Befunde, dass der Übergang einer Molekel gasförmigen Wasserstoffes in zwei gelöste Wasserstoffionen oder umgekehrt von keiner nennenswerten Wärmetönung begleitet sein kann.

Demnach muss die Ionisierungswärme der Metalle gleich ihrer Auflösungswärme in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure sein, da ja bei diesem Prozess nichts anderes geschieht, als die Überführung des Metalles in den Ionenzustand und der äquivalenten Menge Wasserstoff aus dem Ionenzustand in den gasförmigen Zustand. Das trifft auch mit grosser Annäherung zu.

Thomson fand für die Auflösungswärme des Zink und des Kadmium in Salzsäure Werte, die von den soeben berechneten Ionisierungswärmen der beiden Metalle nur wenig abweichen:

	Ionisierungswärme	Auflösungswärme in verd. HCl
Zink	33·95 Kal.	34·20 Kal.
Kadmium	16·12 „	17·61 „

Für die drei untersuchten Sulfate erhält man durch eine analoge Überlegung für die dem Prozess an der Anode entsprechende Wärmeabsorption:

Kupfersulfat	55·96 + 16·47 = 72·43 Kal.
Zinksulfat	106·09 — 33·95 = 72·14 „
Kadmiumsulfat	89·88 — 16·12 = 73·76 „

Es wird also während der Elektrolyse der Sulfate an der Anode mehr Wärme absorbiert, als während der Elektrolyse der Nitrate. Der in dem ersteren Falle an der Anode ablaufende Prozess besteht wieder in der Zerlegung einer Molekel Wasser in zwei gelöste Wasserstoffionen und in elektrisch neutralen Sauerstoff, ein Vorgang, der, wie wir gesehen haben, die Absorption von 68·40 Kal. bedingt. Von den beiden Wasserstoffionen bleibt aber nur das eine frei, während sich das andere alsbald mit dem zweiwertigen Ion SO_4 zu dem einwertigen Ion HSO_4 vereinigt. Diese Vereinigung müsste demnach unter Absorption von 3·89 Kal. vor sich gehen, wenn wir das Kadmiumsulfat wegen der komplizierten Konstitution seiner Molekeln innerhalb der Lösungen bei der Bildung des Mittelwertes ausschliessen. Es müsste demnach die Ionisierungswärme der Metalle gleich ihrer Auflösungswärme in verdünnter Schwefelsäure vermindert um 3·90 Kal. sein. Es müsste des weiteren die Neutralisationswärme starker Basen durch verdünnte Schwefelsäure um 3·90 Kal. grösser sein, als die Neutralisationswärme

derselben Basen durch Salpetersäure oder Salzsäure. Denn die Sulfate zerfallen in ihren wässerigen Lösungen überwiegend in die Metallionen und das zweiwertige Ion SO_4, während sich die Schwefelsäure vorwiegend in die beiden einwertigen Ionen H und HSO_4 spaltet, so dass bei der Neutralisation der Schwefelsäure das Ion HSO_4 erst unter Entwickelung von 3·90 Kal. in H und SO_4 zerlegt werden muss. Das trifft vollkommen zu, denn die besagte Differenz der Neutralisationswärmen beträgt nach Thomson:

R_2	$(R_2H_2O_2aq, H_2SO_4aq)$	—	$(R_2O_2H_2aq, H_2Cl_2aq)$
Li_2	31·285 — 27·696	=	3·589 Kal.
K_2	31·288 — 27·504	=	3·784
Na_2	31·378 — 27·488	=	3·890
	etc.		

und für die Differenz der Neutralisationswärmen derselben Basen mit Schwefelsäure und Salpetersäure fand Thomson:

R_2	$(R_2H_2O_2aq, H_2SO_4aq)$	—	$(R_2O_2H_2aq, H_2N_2O_6aq)$
Li_2	31·285 — 27·364	=	3·921 Kal.
K_2	31·288 — 27·544	=	3·744
Na_2	31·378 — 27·364	=	4·014

Werte für die anodische Polarisation.

Auf Grund der schon eingangs erwähnten thermodynamischen Betrachtungen war zu erwarten, dass die anodische Polarisation für die sechs untersuchten Salze angenähert gleich gross ist. Wenn ein Unterschied zwischen den Nitraten und den Sulfaten besteht, so musste die anodische Polarisation für die ersteren wegen der etwas grösseren Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode etwas höher ausfallen als für die letzteren.

Da Le Blanc nachgewiesen hat, dass die kathodische Polarisation stets gleich der Potentialdifferenz an der in Bezug auf das Kation reversibelen Elektrode ist, so erhält man die anodische Polarisation einfach durch Subtraktion dieser Potentialdifferenz von der Gesamtpolarisation. So ergiebt sich für die Temperatur von 20°:

Kupfernitrat	1·695 + 0·585 = 2·280	Volt
Bleinitrat	2·175 + 0·079 = 2·254	„
Silbernitrat	1·254 + 1·055 = 2·309	„
	Mittel 2·281	Volt.

Kupfersulfat	1·654 + 0·585 = 2·239	Volt
Zinksulfat	2·685 — 0·524 = 2·161	„
Kadmiumsulfat	2·381 — 0·162 = 2·219	„
	Mittel 2·206	Volt.

Die anodische Polarisation ist also in der That für die Sulfate etwas kleiner wie für die Nitrate.

Ich habe bereits analoge Versuche über die von der Batterie während der Elektrolyse verdünnter Säuren zu leistende Arbeit in Angriff genommen, über deren Ergebnisse ich in Bälde berichten zu können hoffe.

Bei den Messungen über die Peltiereffekte an den reversibelen Elektroden hat mich Frl. Fanny Hitchcock aus New-York unterstützt. Ich möchte nicht versäumen, derselben auch an dieser Stelle für diese wertvolle Hilfe meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, II. chemisches Institut der königl. Universität, Juli 1895.

Zur Wirkung ungeformter Fermente.

Von

G. Tammann.

Durch Zusatz irgend eines fremden Stoffes zu der Lösung einer Substanz, die sich unter Aufnahme von Wasser spaltet, die hydrolisiert wird, ändert sich die Geschwindigkeit der Hydrolyse, und wie es scheint, wird dieselbe gewöhnlich vergrössert. Zwei Klassen von Stoffen aber üben eine besonders starke Beschleunigung auf den Verlauf der hydrolytischen Reaktion aus. Diese beschleunigende Wirkung wird einerseits hervorgerufen durch das allen Säuren gemeinsame Wasserstoffion und durch das den Basen gemeinsame Hydroxylion, dann aber auch durch gewisse Stoffe, deren Konstitution unbekannt ist, die zu den Nichtleitern der Elektrizität gehören, und die als ungeformte Fermente oder Enzyme bezeichnet werden.

Im folgenden soll die Wirkung dieser beiden Klassen von Agentien verglichen und die Quantitäts- wie auch Identitätsbestimmung der Fermente angebahnt werden.

1. Eine hydrolytische Reaktion kann durch irgend eine beliebige Säure stark beschleunigt werden, nicht aber durch jedes beliebige ungeformte Ferment. Es verhalten sich betreffs ihrer Reaktionsfähigkeit die Fermente zu den Säuren wie Spezial- zu Gruppenreagentien. Man kann die Säuren und das in ihren Lösungen hauptsächlich wirksame Wasserstoffion als das die Hydrolyse anzeigende Reagens betrachten, die ungeformten Fermente aber als Spezialreagentien, von denen jedes nur mit einer kleiner Anzahl bestimmter, der Hydrolyse fähiger Substanzen reagiert. Wie die Untersuchungen von E. Fischer gezeigt haben, übertreffen in dieser Beziehung die ungeformten Fermente alle sonstigen Spezialreaktive, sie wirken sehr verschieden sogar auf stereoisomere Substanzen.

2. Betrachtet man den Verlauf ein und derselben Reaktion, die sich das eine Mal unter dem Einfluss einer Säure, das andere Mal unter dem eines Ferments mit gleicher Anfangsgeschwindigkeit vollzieht, so findet man, dass die Reaktion unter Einfluss des Ferments langsamer in späteren Stadien verläuft, als unter dem Einfluss der Säure. Nur in

Gegenwart sehr grosser Fermentmengen und bei nicht zu hoher Temperatur kann der Verlauf der Fermentreaktion mit dem der Säurereaktion in dem Gebiete nicht allzugrosser Zeiten identisch sein. Ein Beispiel solcher Fälle hat O'Sullivan[1]) gegeben: er fand, dass die Wirkung von Invertin auf Rohrzucker genau den normalen Verlauf der Inversion durch Säure einer gewissen Konzentration aufwies. Dasselbe ersieht man auch aus den Versuchen des Verfassers[2]). Bei Wirkung grosser Fermentmengen verläuft die Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit. Der Grund, welcher diesen Unterschied in der Wirkung der Säuren und der Fermente verursacht, ist in der Unbeständigkeit des ungeformten Ferments zu suchen[3]). Das Ferment unterliegt sowohl in der Lösung als auch im trockenen Zustande einer bei niedreren Temperaturen langsam, bei höheren Temperaturen schnell sich vollziehenden Umwandlung, die dasselbe unwirksam macht. Der Verlust der Wirkungsfähigkeit geht in der Lösung schneller vor sich, als im festen Zustande. In beiden Fällen tritt wahrscheinlich Spaltung des Ferments in unwirksame Komponenten ein. Die Spaltung des Emulsins in wässeriger Lösung geht, wie aus den folgenden Versuchen Herrn Naucks folgt, nach der Gleichung für den Verlauf unimolekularer Reaktionen vor sich. Die Geschwindigkeit des Zerfalles nimmt so wie die anderer Reaktionen ungemein schnell mit der Temperatur zu.

Aus diesen besonderen Verhältnissen bei den Fermentreaktionen folgen besondere Beziehungen betreffs ihres Verlaufs, ihre Geschwindigkeiten haben Temperaturmaxima, und bei keiner Temperatur vermag das Ferment die vorhandene Menge seines Substrats vollständig zu spalten, immer bleibt ein Teil derselben ungespalten. Ist die Fermentmenge gross und die Temperatur niedrig, so kann die Menge des übrigbleibenden Stoffes sehr gering sein, so dass sich dieselbe der Bestimmung entzieht, doch lehrt die Theorie, dass die Spaltung nie vollständig sein kann.

3. Ausser dem Zerfall des Ferments in unwirksame Komponenten können die Fermentreaktionen noch durch die beim Zerfall des Substrats sich bildenden Reaktionsprodukte verzögert werden, und zwar scheint diese Wirkung eine recht allgemeine zu sein.

Ferner wird in vielen Fällen durch die sich im Reaktionsgemisch ansiedelnden Bakterien bei Temperaturen unterhalb 50° das Ferment, dessen Lösung einen guten Nährboden für dieselben abgiebt, von den

[1]) Chemical Journ. **1**, 834 (1890).

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 34 (1889).

[3]) Loc. cit. und Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 292.

Bakterien zersetzt. In einzelnen Fällen können auch die sich entwickelnden Mikroorganismen das Substrat verändern. Solch ein Fall liegt wahrscheinlich bei der Wirkung von Invertin auf Rohrzucker vor, dann kann in weiteren Stadien der Reaktion eine bedeutende Beschleunigung derselben sich merkbar machen[1]). Diese Störungen zu beseitigen (bei Temperaturen unter 50°) ist fürs erste kaum möglich, da eine Sterilisierung der Fermentlösung durch Temperaturerhöhung ohne Vernichtung ihrer Wirkungsfähigkeit nicht ausgeführt werden kann. Auch die anderen Mittel der Sterilisierung lassen uns hier im Stich. Zusatz von Chloroform, Thymol und anderen Substanzen hindert die Entwickelung der Bakterien wenig, schwächt aber die Wirkung des ungeformten Ferments bedeutend. Stärkere Antiseptika, Sublimat etc. fällen das Emulsin fast vollständig, so dass nach diesem Zusatz die Lösung kaum die Wirkung äussert.

Es bliebe zu diesem Zweck noch die Filtration durch Thonzellen übrig, doch werden hierbei durch Adsorption von Emulsin und Diastase an den Thonwandungen des Filters die Konzentrationen dieser Fermente im Filtrat stark herabgedrückt.

4. Es ist die Ansicht geäussert worden, dass die ungeformten Fermente durch ihre Wirkung auf den der Hydrolyse unterliegenden Stoff unwirksam werden. Der Beweis hierfür wäre noch zu erbringen. Doch ist, wie im folgenden gezeigt werden wird, es nicht wahrscheinlich, dass das Ferment durch seine Wirkung geschwächt wird. Fest steht, dass dasselbe während seiner Wirkung seine Wirkungsfähigkeit verliert, und sehr wahrscheinlich ist es, dass der Verlust der Wirkungsfähigkeit unabhängig von der durch das Ferment ausgeübten Wirkung verläuft.

Ob die verzögernde Wirkung der Spaltungsprodukte in einer Beschleunigung der Reaktion des Fermentzerfalles oder in einer teilweisen Umwandlung desselben in eine unwirksame oder weniger wirksame Modifikation besteht, diese Frage wird durch folgende Versuche nicht erledigt. Es giebt Fälle[2]), in denen die Reaktion, wie die von Emulsin auf Amygdalin oder Salicin bei niederen Temperaturen, nach einiger Zeit, trotzdem noch reichliche Mengen von Amygdalin oder Salicin vorhanden sind, scheinbar zum Stillstande kommt, sich mit kaum merklicher Geschwindigkeit vollzieht. In solchen Fällen kann man durch Entfernung der Spaltungsprodukte aus dem Reaktionsgemisch oder durch Steigerung der Temperatur des Reaktionsgemisches die Reaktion merklich

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 31.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 285 (1892).

vorwärts bringen. Von diesen Versuchen sprechen die betreffs Entfernung der Spaltungsprodukte dafür, dass die verzögernde Wirkung der Spaltungsprodukte in einer Ausserthätigkeitsetzung des Ferments und nicht in einer Beschleunigung des Fermentzerfalles zu suchen ist. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage wären noch Versuche mit bakterienfreien Reaktionsgemischen, die sich in späteren Stadien der Reaktion befinden, und in denen die Reaktion sehr langsam vorwärts schreitet, notwendig.

Darstellung des Emulsins.

Die Darstellung des Emulsins wurde im wesentlichen nach der von Buckland W. Bull[1]) empfohlenen Methode ausgeführt. 400 g süsser Mandeln werden in lauwarmem Wasser geweicht, sorgfältig von der Haut befreit und in einem Mörser möglichst fein gestossen. Den öligen Brei, mit 400 ccm Wasser angerührt, lässt man 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Am folgenden Tage werden noch 200 ccm Wasser zugesetzt, umgerührt und die Flüssigkeit von den festen Bestandteilen durch Kolieren getrennt. Nun wurde die weisse milchige Flüssigkeit 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur zur Verhütung des Eintritts von Milchsäuregärung in einem sterilisierten Kolben mit Wattepfropfen gehalten; während dieser Zeit teilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine hellgelbe dünnflüssige und eine obere weisse schaumige, enthaltend reichlichen Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und, da das Filtrat trübe war, so lange zu demselben 96 % Alkohol gefügt, bis eine geringe Fällung entstand; darauf wurde filtriert, das vollständig klare Filtrat mit dem doppelten seines Volumens 96 % Alkohols versetzt. Nach 12 Stunden wurde von dem reichlichen voluminösen Niederschlag die Flüssigkeit abgesogen und der Niederschlag auf dem Saugfilter erst mit 96 %, dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Geschah das Trocknen genügend schnell, so erhielt man ein weisses, in Wasser ziemlich langsam und nicht ganz vollständig lösliches Pulver.

In dieser Weise sind die zu folgenden Versuchen benutzten Emulsionspräparate hergestellt.

Verlust der Wirkungsfähigkeit des gelösten Emulsins.

Setzt man Emulsinlösungen verschiedenen Temperaturen aus, so verlieren dieselben mit verschiedener Geschwindigkeit ihre Wirkungs-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **69** (1849).

fähigkeit. Um nach einer bestimmten Zeit die Menge des noch vorhandenen Ferments zu bestimmen, wurde folgendermassen verfahren. Man lässt verschiedene Mengen ungeformten Ferments auf gleiche Mengen gleich konzentrierter Lösungen eines spaltbaren Stoffes bei konstanter Temperatur gleiche Zeiten lang wirken, unterbricht man dann die Reaktion und bestimmt die Menge des Gespaltenen, so erhält man die Menge des Ferments als Funktion der Mengen gespaltenen Stoffes. Man kann also so zu der Menge des Gespaltenen leicht die entsprechende unbekannte Menge des Ferments finden. Für Emulsin in seiner Wirkung auf Salicin folgen solche Tabellen, die von den Herren M. Nauck und K. Konopczycsky zum Zweck späterhin folgender Analysen entworfen sind. Bei 28° wurden zu 0·673 g Salicin in 20 ccm einer vorgewärmten Lösung, enthaltend die in folgender Tabelle verzeichneten Emulsinmengen, gelöst in je 2 ccm Wasser, hinzugefügt. Nach Verlauf von 12 Stunden wurden die Reaktionsgemische mit titrierter Fehlingscher Lösung versetzt und dann mit einer Zuckerlösung zurücktitriert.

Tabelle 1.

	M. Nauck		K. Konopczycsky
Menge des Emulsins	Menge des gespaltenen Salicins		
10·000 mg	91·3 %	91·3 %	77·6 %
5·000	80·0	80·5	70·5
2·500	59·3	60·0	55·4
1·250	34·7	35·5	36·8
0·625	20·3	21·1	18·8
0·312	10·2	9·2	10·7
0·156	5·8	4·8	4·5
0·078	2·8	2·3	2·9

Die beiden Bestimmungsreihen von M. Nauck wurden an demselben Präparate, die von Konopczycsky ein Jahr später für ein Präparat derselben Darstellungsmethode, aber aus Mandeln anderer Bezugsquelle ausgeführt. Bei verdünnten Lösungen stimmen beide Präparate betreffs ihrer Wirkung überein, doch weichen sie bei höheren Konzentrationen erheblich voneinander ab. Bestimmt man in genau derselben Weise unbekannte Fermentmengen, so sind die prozentischen Fehler der gefundenen Emulsinmengen bis zu 2 mg in 2 ccm Wasser geringer als die Fehler der Salicinbestimmung, oberhalb grösser.

Bei den folgenden Versuchen hat Herr M. Nauck je 0·0500 g Emulsin desselben Präparats, auf welches sich seine Daten der Tabelle 1 beziehen, gelöst in 10 ccm Wasser verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, dann nach bestimmten Zeiten ϑ diesen Emulsinlösungen je

2 ccm entnommen und diese so schnell als möglich auf 28° abgekühlt und zu je 20 ccm einer Salicinlösung, enthaltend 0·673 g Salicin, die in einem andern Thermostaten auf 28° vorgewärmt wurde, hinzugefügt. Nach 12 Stunden wurde in diesen Reaktionsgemischen durch Zufügen der Fehlingschen Lösung die Reaktion unterbrochen und die Menge des gespaltenen Salicins bestimmt, aus diesen findet man dann mit Hilfe von Tabelle 1 die Menge des nach der Zeit ϑ noch vorhandenen Emulsins in der reinen Emulsinlösung. Dieselbe ist in folgenden Tabellen in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge aufgeführt. Setzt man die Menge des ursprünglich vorhandenen Emulsins gleich 100 und bezeichnet mit x die nach der Zeit ϑ zerfallene Menge des Emulsins, so wird, falls der Verlust der Wirkungsfähigkeit des Emulsins sich wie eine monomolekulare Reaktion vollzieht, $\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$ unabhängig von der Zeit sein. In folgender Tabelle findet man die Daten, aus welchen die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von Emulsin $\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$ berechnet wurde für das Temperaturintervall von 40—75°.

Tabelle 2.

	ϑ in Stunden	gespaltenes Salicin	$100-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$
$t = 40°$	1	89·1	89·8	0·046
	2	87·9	83·4	0·039
	4	86·7	79·0	0·026
	15	78·3	47·4	0·022
	25	73·2	41·3	0·015
	38	52·6	21·3	0·018
	50	34·3	11·6	0·019
$t = 50°$.				
	0·5	85·9	75·4	0·245
	1	84·4	68·7	0·163
	2	75·6	44·1	0·178
	4	67·5	34·4	0·116
	14	26·2	8·4	0·079
	25	9·3	2·9	0·062

Zusatz einer kleinen Menge Chloroform.

	ϑ in Stunden	gespaltenes Salicin	$100-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$	
$t = 50°$	1	86·7	79·0	0·102	
	4	81·2	54·3	0·066	
$t = 60°$					
	0·25	83·5	64·6	0·76	
	0·5	69·1	36·3	0·88	0·80
	0·75	58·0	23·9	0·83	
	1	45·5	17·7	0·75	

	ϑ in Stunden	gespaltenes Salicin		$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$	
$t = 65^{\circ}$	0·083	85·7	74·5	1·54	
	0·166	66·6	33·3	2·86	
	0·333	32·8	11·1	2·86	2·86
	0·500	11·8	3·7	2·86	
	0·750	3·9	1·0	2·66	
$t = 70^{\circ}$	0·050	80·8	52·5	5·6	
	0·100	55·8	22·9	6·4	5·9
	0·250	12·2	3·8	5·7	
	0·333	4·4	1·2	5·8	
$t = 75^{\circ}$	0·050	46·8	18·4	14·7	14·7
	0·010	2·4	0·66	21·8	

Während bei 40° und 50° $\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$ bis auf $^1/_3$ resp. $^1/_4$ seines anfänglichen Wertes abnimmt, bemerkt man, dass von 50° an $\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$ recht konstant bleibt.

Jede weitere Ursache, welche ausser dem Zerfall des Ferments die Menge desselben verringert, verkleinert auch die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Da unterhalb 50° $\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100-x}$ in späteren Stadien der Reaktion abnimmt, so muss bei diesen Temperaturen ausser der Reaktion des Zerfalls noch eine andere Ursache wirken, welche die Menge des Ferments vermindert. In den Emulsinlösungen, die den Temperaturen 40° und 50° ausgesetzt wurden, entwickelten sich bald Bakterien, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, und wiesen diese Emulsinlösungen nach 6 Stunden einen fauligen Geruch auf. Bei höheren Temperaturen kam es während der kurzen Versuchszeiten nicht zur Entwickelung von Bakterien. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass jene Abnahme der Konstante bei 40° und 50° durch Bakterien verursacht wird.

Der Versuch mit Zusatz einer kleinen Menge Chloroform zeigt, dass durch denselben die Konstante verkleinert wird. Doch kann man hieraus noch nicht auf eine Verlangsamung der Zerfallsreaktion unter Einfluss des Chloroforms schliessen, da nach Zusatz desselben eine ganz geringe Fällung eingetreten, wäre es möglich, dass während des Zusatzes ein Teil des Ferments durch Chloroform gefällt oder zerstört wurde. Ähnliche Fällungen beobachtet man auch nach Zusatz von Thymol, Jodoform und Fluornatrium, in all diesen Fällen wird auch nach sehr langer Zeit weniger Salicin gespalten, als bei Wirkung des Emulsins allein (ohne Zusatz) auf Salicin.

Die Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur lässt sich durch die Formel von Arrhenius[1]) $\varrho_{t_1} = \varrho_{t_0} e^{\frac{A(T_1 - T_0)}{T_0 T_1}}$ zwischen 60—75° darstellen. Unterhalb 60° scheint die Konstante A einen andern Wert zu erhalten, oder A ändert sich bei 40—60° stark mit der Temperatur. Für $\varrho_{t_0} = 0{\cdot}80$, $t_0 = 60°$ und $A = 22826$ erhält man für Temperaturen höher als 60° eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

t	$\varrho_{t'}$ gef.	beob.
40	0·04	0·01
50	0·18	0·10
60	0·80	0·80
65	2·86	2·20
70	5·9	5·9
75	14·7	15·3

Geschwindigkeit des Zerfalls von festem Emulsin.

Zu diesem Zwecke verfuhr Herr K. Konopczycsky in ganz analoger Weise wie Herr Nauck bei der Untersuchung der Geschwindigkeit des Zerfalls von gelöstem Emulsin. Mehrere Portionen von je 5·0 mg pulverförmigen Emulsins[2]) derselben Darstellung, auf die sich der von Herrn Konopczycsky herrührende Teil der Tabelle 1 bezog, wurden in Dampfbädern von Benzol, Wasser oder Isobutylalkohol schnell auf die Temperatur des Bades gebracht. Nach bestimmten Zeiten, ϑ, wurde dann je eine Portion rasch auf 0° abgekühlt und mittels 2 ccm Wasser zu der auf 28° vorgewärmten 20 ccm Salicinlösung gebracht (100 ccm enthielten 3·377 g Salicin). Nach genau 12 Stunden wurde die Wirkung von Emulsin auf Salicin durch Zusatz Fehlingscher Lösung unterbrochen, die Titration des gebildeten Traubenzuckers ausgeführt und mittels Tabelle 1 die Menge des nach ϑ-stündigem Erhitzen vorhandenen Emulsins, $100 - x$, berechnet.

Tabelle 3.

	ϑ	gespaltenes Salicin	$100 - x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100 - x}$
$t = 80{\cdot}6°$.		Siedendes Benzol.		Barometerstand 762 mm.
	0·5	67·8	91·3	0·079
	1	64·8	81·2	0·090
	2	62·6	73·8	0·088

[1]) Diese Zeitschr. 4, 227 (1889).

[2]) Das Emulsin war über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet. Es wäre möglich, dass die Geschwindigkeit, mit der dasselbe seine Wirkungsfähigkeit verliert, von der Menge des hygroskopischen Wassers im Präparat stark beeinflusst wird.

	ϑ	gespaltenes Salicin	$100-x$	$\frac{1}{\vartheta}\log\frac{100}{100-x}$
$t = 100{\cdot}3$		Siedendes Wasser.		Barometerstand 767 mm
	0·33	65·7	84·2	0·224
	0·50	63·3	76·2	0·236
	1·00	57·5	56·8	0·246
	1·50	52·7	46·4	0·222
$t = 108{\cdot}4$		Siedender Isobutylalkohol.		Barom. 765 mm.
	0·05	66·2	85·7	1·34
	0·10	63·0	75·3	1·23
	0·20	57·2	56·2	1·25
	0·25	55·4	50·0	1·20

Bei Wiederholung dieser Versuche an ein und demselben Tage beim Barometerstande 763 mm wurden folgende mit obigen genügend übereinstimmende Resultate erhalten.

$t = 80{\cdot}4^{0}$	0·50	67·9	91·6	0·076
	1·00	64·8	81·2	0·090
$t = 100{\cdot}1^{0}$	0·5	63·7	77·8	0·218
	1·0	58·3	59·6	0·224
$t = 108{\cdot}4^{0}$	0·05	66·0	85·1	1·40
	0·10	62·6	73·8	1·32

Die Erhitzungszeiten sind bei diesen Versuchen durchweg zu kurz gewählt, wodurch die Bestimmung der Menge des vorhandenen Emulsins unsicher wird, infolgedessen wird auch der Wert der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit sehr fehlerhaft. Die Reaktion scheint zu den monomolekularen zu gehören. Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur ergab sich aus den Daten bei 80° und 108° die Konstanten $\varrho_{t_0} = 0{\cdot}085$, $t_0 = 80{\cdot}5$ und $A = 13150$, mittels welcher sich folgende Werte für ϱ_{t_1} berechnen:

t	gef.	ber.
80·5	0·085	0·085
100·2	0·23	0·60
108·4	1·29	1·29

Die beiden Präparate, für welche das A des gelösten und des festen Zustandes bestimmt wurden, waren in gleicher Weise doch aus Mandeln verschiedener Herkunft dargestellt. Es scheint nicht wahrscheinlich, dass dieser Umstand die Konstante A beeinflussen kann.

Für gelöstes Emulsin wurde $A = 22826$ gefunden, geltend für das Temperaturintervall 60—75° und für festes Emulsin $A = 13150$ für

das Temperaturintervall 80—108°. Festes Emulsin verliert also seine Wirkungsfähigkeit bei höheren Temperaturen langsamer, als gelöstes, bei 16° wären, falls diese weitgehende Extrapolation erlaubt ist, die Geschwindigkeiten des Zerfalls für festes und gelöstes Emulsin einander gleich, und unterhalb 16° zerfiele festes Emulsin schneller als gelöstes.

Da A proportional der Wärmetönung des Zerfalls einer molekularen Menge von Emulsin ist, so könnte man geneigt sein, zu erwarten, dass A für gelöstes und festes Emulsin gleich seien. Dieses ist nun erfahrungsgemäss nicht der Fall und auch nicht zu erwarten. Der Zerfall des Emulsins im gelösten Zustande kann in anderer Richtung erfolgen, als der des festen, und wenn derselbe auch in beiden Zuständen ganz gleich verliefe, so könnten doch die beiden Konstanten A verschieden sein, weil sich A für gelöstes Emulsin von dem des festen um die Arbeitsdifferenz unterscheidet, welche übrig bleibt, wenn man von der Trennungsarbeit des Ferments vom Lösungsmittel die der Trennungsarbeit der Spaltungsprodukte vom Lösungsmittel subtrahiert.

Die beiden Formeln für die Abhängigkeit der Zerfallskonstante des Emulsins in gelöstem Zustande $\varrho_{t_1} = 0{\cdot}80\, e^{\frac{22826\,(T_1 - 333)}{333\, T_1}}$ und die des festen Emulsins $\varrho_{t_1} = 0{\cdot}085\, e^{\frac{13150\,(T_1 - 353.5)}{353.5\, T_1}}$ ermöglichen es, die Wirkungsfähigkeit jedes Emulsinpräparates in Prozenten seiner ursprünglichen Wirkungsfähigkeit, nachdem dasselbe beliebig lange Zeiten beliebigen Temperaturen ausgesetzt gewesen ist, zu berechnen. So wird festes Emulsin, bei 20° zwei Jahre lang aufbewahrt, $\varrho_{20} = 0{\cdot}000039$, nur die Hälfte seiner ursprünglichen Wirkungsfähigkeit besitzen, bei 0° wird dieselbe Einbusse der Wirkungsfähigkeit erst nach 50 Jahren eintreten, $\varrho_0 = 0{\cdot}0000015$. Gelöstes Emulsin würde bei 20° die Hälfte seiner Wirkungsfähigkeit in 1·1 Jahren, $\varrho_{20} = 0{\cdot}00007$, und bei 0° in 343 Jahren, $\varrho_0 = 0{\cdot}0000002$, einbüssen.

Verlauf der Wirkung von Emulsin auf Salicin.

Herr V. Wühner fügte zu je 100 ccm einer Salicinlösung, enthaltend 3·007 g Salicin, nachdem dieselben auf die Versuchstemperaturen vorgewärmt waren, je 0·08 festen Emulsins. Durch heftiges Schütteln wurde für schnelle Lösung Sorge getragen. Folgende Tabelle giebt die nach der Zeit ϑ in Stunden gespaltenen Salicinmengen in Prozenten der ursprünglichen Substanz, gefunden durch Titration mit Fehlings Lösung, y, und die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit $c = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{100}{100 - y}$.

Tabelle 4.

$\frac{t}{\vartheta}$ =	25°		45°		65°	
	y	c	y	c	y	c
1	13	0·061	18	0·086	11	0·053
3	32	0·057	51	0·103	16	0·026
5	58	0·075	61	0·083	19	0·018
8	65	0·058	68	0·061	21	0.013
12	76	0·052	73	0·036	23	0·010
26	91	0·040	84	0·035	28	0·005
50	98	0·033	89	0·019	30	0·003
74	99	0·021	92	0·015	31	0·002

Innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles zerfällt Salicin mit verzögerter Geschwindigkeit. c ist nur bei 25° und 45° anfänglich einigermassen konstant. Wäre gelöstes Emulsin in kleiner Menge zu grossen Mengen vorgewärmter Lösung gefügt worden, so wären die Anfangswerte von c wohl etwas grösser ausgefallen. Aus den mittleren Anfangsgeschwindigkeiten bei 25° und 45° berechnen sich die Konstanten der Formel $c_{t_1} = c_{t_0} e^{\frac{A(T_1-T_0)}{T_1 T_0}}$ zu $t_0 = 25$ $c_{t_0} = 0{\cdot}064$ und $A = 2935$ und hieraus die Anfangsgeschwindigkeiten bei folgenden Temperaturen:

t	gef.	berechn.
25	0·064	0·064
45	0·091	0·091
65	—	0·195

Grenzen der Fermentwirkung.

Die folgenden Betrachtungen werden lehren, dass die Fermentreaktionen nie vollständig werden können, dass auch in Gegenwart grosser Fermentmengen immer ein Teil des Substrats unverändert bleibt. Es fragt sich nun, wieviel kann bei noch so langer Wirkungsdauer durch eine gegebene Fermentmenge bei bestimmter Temperatur gespalten werden.

Bedeutet X die Menge des ursprünglich vorhandenen Ferments, B die anfänglich vorhandene Menge des der Spaltung unterliegenden Stoffes, x die Menge des nach der Zeit ϑ unwirksam gewordenen Ferments, y die nach der Zeit ϑ zersetzte Menge des der Wirkung unterliegenden Stoffes, so kann man schreiben

$$\frac{dy}{d\vartheta} = c(X-x)(B-y)$$

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktion zur Zeit ϑ vollzieht, muss gleich sein dem Produkte der noch vorhandenen Mengen des Ferments und des sich umwandelnden Stoffes.

Oben wurde gezeigt, dass das Ferment seine Wirkungsfähigkeit bei konstanter Temperatur gemäss folgender Gleichung einbüsst,

$$X - x = X e^{-\varrho\vartheta}.$$

Durch Substitution des Wertes $X - x$ der Menge des nach der Zeit ϑ vorhandenen Ferments in die obige Differentialgleichung erhält man

$$\frac{dy}{B-y} = c X e^{-\varrho\vartheta}\, d\vartheta$$

Hieraus folgt nach Integration und Einführung der Integrationskonstante $= \lg_{nat} B - \frac{c}{\varrho} X$ die Gleichung

$$\lg_{nat} \frac{B-y}{B} = -\frac{c}{\varrho} X\left(1 - e^{-\varrho\vartheta}\right)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Menge des nach der Zeit ϑ vom Ferment gespaltenen Stoffes y gefunden werden, wenn die Mengen X und B des Ferments und seines Substrats, sowie die beiden Geschwindigkeitskonstanten des Fermentzerfalles ϱ und der Spaltung des Substrats c für die Temperatur, bei der die Reaktion vor sich geht, bekannt sind.

Beschränken wir uns auf einen speziellen Fall, setzen $\vartheta = \infty$ und nehmen an, dass die Hydrolyse des Fermentsubstrats in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Ferment mit einer von null nicht verschiedenen Geschwindigkeit verläuft, so erhält man

$$\lg_{nat} \frac{B-y}{B} = -\frac{c}{\varrho} X \quad \text{oder} \quad y = B - B e^{-\frac{c}{\varrho} X}$$

Bei konstanter Temperatur ist $\frac{c}{\varrho}$ nur abhängig von B, setzen wir auch letzteres konstant. Das heisst, lässt man auf gleiche Mengen eines spaltungsfähigen Stoffes verschiedene Mengen eines Ferments wirken, so wird die nach noch so langer Zeit gespaltene Menge jenes Stoffes sich zwischen $X = 0$ $y = 0$ und $X = \infty$ $y = B$ auf der Grenzkurve, die durch obige Gleichung gegeben ist, bewegen.

Um diese Forderung zu prüfen, benutzen wir folgende von Herrn V. Wühner vor 4 Jahren ausgeführten Bestimmungen. Zu einer vorgewärmten Lösung von Salicin wurden verschiedene Emulsinmengen gesetzt, so dass 100 ccm Mischung 3·007 g Salicin und die tabellierten Mengen von Emulsin enthielten. Nach den Zeiten ϑ in Stunden wurden je 20 ccm der Lösung mit Fehlingscher Lösung versetzt und mittels titrierter Zuckerlösung zurücktitriert, hieraus wurde die Menge des gespaltenen Salicins in Prozenten des ursprünglich vorhandenen berechnet.

Tabelle 5.

$t = 65^\circ$

Emulsin in g	$\vartheta = 72$	104	148
0·250	(63·4)	(65·1)	(65·4)
0·125	(48·3)	(50·2)	(50·4)
0·0625	(32·5)	(33·5)	(33·6)
0·0312	(16·4)	(17·0)	(16·8)
0·0156	(5·7)	—	—

$t = 45^\circ$.

Emulsin in g	$\vartheta = 45$	86	166	329	540
0·250	101·2	99·2	—		
0·125	97·5	97·5	100·2		
0·0625	91·9	94·1	—		
0·0312	79·8	85.2	—		
0·0156	59·3	65·7	67·6	(78·0)	
0·0078	44·7	53·7	54·0	(60·5)	(63·5)
0·0039	20·0	24·9	26·5	—	—
0·0019	—	—	—	(24·8)	(26·4)
0·00098	—	—	—	—	(14·3)

$t = 26^\circ$.

	$\vartheta = 45$	93	190	334	504	696
0·250	96·5	98·0	98·2	100·2		
0·125	96·5	97·5	99·4	99·6		
0·0625	97·0	100·2	99·0	98·2		
0·0312	93·8	95·1	97·8	99·0	(100·2)	
0·0156	85·8	92·1	—	98·0	(99·4)	
0·0078	61·8	73·8	85·2	90·7	(91·1)	
0·0039	35·1	51·5	62·5	69·1	(70·7)	
0·0019	16·8	28·3	46·3	66·2	—	
0·00098	—	—	—	38·6	(42·3)	(42·3)
0·00049	—	—	—	21·4	(24·7)	(25·2)
0·00024	—	—	—	—	(9·5)	—
0·00012	—	—	—	—	(8·6)	(8·6)

Man ersieht, dass je höher die Temperatur ist, desto schneller die Reaktion aufhört. Die Reaktion ist bei 26° nach etwa 20 Tagen, bei 45° nach 10 und bei 65° in weniger als 3 Tagen beendigt. Die Lösungen, deren Gehalt an gespaltenem Salicin eingeklammert sind, wirken nicht auf Amygdalin; sogar nach 24 Stunden zeigten dieselben nach Zusatz von Amygdalin weder den Geruch von Benzaldehyd, noch eine grünliche Färbung bei der Ausführung der Reaktion auf Blausäure. Ferner ist aus der Tabelle ersichtlich, dass der Verlust der Wirkungsfähigkeit auf Amygdalin gleichzeitig mit der Sistierung der Salicinspaltung eintrat.

Oben entwickelter Gleichung gemäss muss die nach Zerfall des Emulsins vorhandene Menge von Salicin mit abnehmender Emulsinmenge X wie die Exponentialfunktion $Be^{-X\frac{c}{\vartheta}}$ anwachsen, damit dieses der Fall sei, muss $\frac{1}{X} \log \frac{100-y}{100}$ für jede Temperatur einen konstanten Wert C haben. Die zur Rechnung nötigen Daten nebst den Resultaten findet man in folgender Tabelle zusammengestellt:

	$t = 26^\circ$		$t = 45^\circ$		$t = 65^\circ$	
X	y	$-C$	y	$-C$	y	$-C$
0·25	—	—	—	—	—	—
0·125	—	—	—	—	50·3	1·8
0·062	—	—	—	—	33·5	2·4
0·031	—	—	—	—	16·9	2·9
0·0156	—	—	78·0	42	5·7	2·6
0·0078	—	—	63·5	56	—	—
0·0039	70·7	135	—	—	—	—
0·00195	66·2	137	26·4	68	—	—
0·00097	42·3	242	14·3	69	—	—
0·00048	25·2	242	—	—	—	—
0·00024	9·5	263	—	—	—	—

Die 100 nahe liegenden Mengen des gespaltenen Salicins müssen wegen allzugrossen Einflusses der Beobachtungsfehler auf die aus ihnen zu berechnende Konstante beiseite gelassen werden. Der Wert C ist nicht ganz konstant, sondern nimmt mit wachsender Fermentmenge X ab. Jede weitere Ursache, welche auf die in den Reaktionsgemischen anfänglich vorhandene Fermentmenge verringernd wirkt, die aber nicht mit in Rechnung gezogen ist, drückt C herab. Sollte der Zerfall des Ferments durch die Spaltungsprodukte des seiner Wirkung unterliegenden Stoffes erheblich beschleunigt oder verzögert werden, so würde hierdurch C abhängig von X werden. Versuche über die Zerfallsgeschwindigkeit des Ferments, wie die von Herrn M. Nauck angestellten, unter Hinzufügung eines oder aller Spaltungsprodukte des Fermentsubstrats müssen hierüber Aufklärung verschaffen. Wahrscheinlicher erscheint es, dass durch Bakterien während der Reaktion ein Teil des Ferments zerstört wird. Dieselben entwickeln sich um so zahlreicher, je mehr Ferment im Reaktionsgemisch vorhanden ist, eine Temperatur von 45 ist ihrer Entwickelung schon hinderlich, eine solche von 65 vernichtet sie. Daher mögen die C Werte für 45° und 65° sich auch weniger ändern als die bei 26°. Immerhin bleibt auch bei 65° $\frac{1}{X} \log \frac{100-y}{100}$ nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem X ab, was wahrscheinlich zum grössten

Teil durch die Verzögerung, welche die Spaltungsprodukte des Salicins auf die Spaltung desselben ausüben[1]), verursacht wird.

Es erübrigt uns noch eine Folgerung der Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Emulsin auf Salicin c zu der des Zerfalls von Emulsin ϱ lässt sich auf zwei voneinander unabhängigen Wegen bestimmen. Jede der einzelnen Konstanten lässt sich unabhängig von der anderen ermitteln, und ihr Verhältnis erhält man aus der Grenzkurve, welche die nach $\vartheta = \infty$ vorhandenen Salicinmengen in Abhängigkeit von der Fermentmenge darstellt.

Die Konstante des Zerfalls für Emulsin ist bei 65° zu 2·20 bestimmt worden, dieselbe ist unabhängig von der Fermentkonzentration, also wahrscheinlich für alle Emulsinpräparate gleich[2]). Die Konstante der Anfangsgeschwindigkeit der Spaltung des Salicins durch eine Emulsinmenge von 0·08 g in 100 ccm beträgt bei 65° 0·195 (extrapoliert), dieselbe ist proportional der vorhandenen Emulsinmenge, also bezogen auf 1 g Emulsin pro 100 ccm 2·44. Bei derselben Temperatur ist $\frac{1}{X} \mathrm{l}_{\mathrm{nat}} \frac{B-y}{B}$, bezogen auf dieselbe Emulsinkonzentration, $= 1{\cdot}13$ und $\frac{c}{\varrho} = \frac{2{\cdot}44}{2{\cdot}20} = 1{\cdot}11$, bei 45° ist

$$\frac{1}{X} \mathrm{l}_{\mathrm{nat}} \frac{B-y}{B} = 30 \text{ und } \frac{c}{\varrho} = \frac{1{\cdot}14}{0{\cdot}05} = 23.$$

Aus dieser Übereinstimmung darf man wohl folgern, dass die Annahme, der Zerfall des Ferments gehe unabhängig von seiner Wirkung vor sich, genügt, um für beliebige Zeiten, Ferment und Substratmengen bei beliebigen Temperaturen, die Menge des gespaltenen Substrats angeben zu können. Der Fall Emulsin und Salicin gehört, wegen Verzögerung der Salicinspaltung durch Saligenin, zu den komplizierteren. Die Reaktion von Invertin auf Rohrzucker wird durch den gebildeten Invertzucker nicht oder nur unerheblich verzögert.

Quantitäts- und Identitätsbestimmung ungeformter Fermente.

Im folgenden soll auf Grundlage obiger Erfahrung erörtert werden, wie bei einer Quantitäts- oder Identitätsbestimmung der ungeformten Fermente zu verfahren wäre.

Zur Feststellung der Tabelle, mit deren Hilfe später die Analysen

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 31 (1888).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 292.

anderer Fermentpräparate anzustellen wären, würde es sich empfehlen, für mittlere Fermentmengen die Wirkung auf das Substrat bei einer Temperatur von 60—65° vorzunehmen, damit die Entwickelung der Bakterien unterdrückt wird. Ferner wäre es bequem, um nicht an eine bestimmte Zeit gebunden zu sein, die Bestimmungen der gespaltenen Substanzmengen erst vorzunehmen, nachdem alles Ferment zerfallen ist. Ist B die ursprünglich vorhandene Menge des Substrats, so ist $\log \frac{B-x}{B}$ direkt proportional der Fermentmenge, falls die Spaltungsprodukte beide Reaktionen nicht beeinflussen.

Vor Anwendung dieser Methode auf die Analyse verschiedener Präparate wäre noch die Frage zu beantworten, ob die Anwesenheit von Verunreinigungen des Ferments auf den Verlauf beider Reaktionen von Einfluss ist.

Fermentpräparate, die aus Samen verschiedenen Alters und verschiedener Herkunft hergestellt sind, werden in gleichen Gewichtsmengen wahrscheinlich verschiedene Fermentmengen enthalten. Die Aufhebung eines Normalpräparates, nach dessen Wirkung die anderer zu bemessen wäre, würde nichts helfen, da die Präparate auch im trockenen Zustande ihre Wirkungsfähigkeit ändern.

Um zur Quantitätsbestimmung ungeformter Fermente schreiten zu können, müsste man einen bestimmten Wert von $\log \frac{B-x}{B}$ für eine gewisse Menge Ferment, welche auf eine bestimmte Menge Substrats in einer bestimmten Menge Wassers bei einer ebenfalls bestimmten Temperatur wirkt, als Einheit annehmen. Nach dieser konventionellen Einheit wäre dann die Wirkungsfähigkeit anderer Präparate zu messen. Mit Hilfe eines einzigen Spaltungsversuches wäre dann nach einer beliebigen Zeit die Wirkungsfähigkeit des Präparats wieder zu bestimmen. Oder bewahrt man dasselbe bei konstanter Temperatur auf, so könnte auch mit Hilfe der Konstante des Fermentzerfalles im trockenen Zustande die Wirkungsfähigkeit des Ferments für eine beliebige vergangene oder zukünftige Zeit berechnet werden.

Sollten sich die Fermente wirklich als Reaktive im chemischen Laboratorium einbürgern, so wäre es sehr wünschenswert, dieselben mit einer bestimmten Wirkungsfähigkeit kaufen zu können.

Die Identitätsbestimmung der ungeformten Fermente durch Bestimmung einer physikalischen Eigenschaft derselben im trockenen oder gelösten Zustande ist kaum möglich, man hat daher vorgeschlagen, die Temperaturen der maximalen Wirkungsfähigkeit derselben zu bestimmen

und auf Grundlage dieser auf die Gleichheit von Präparaten verschiedener Herkunft zu schliessen.

Zwar ergiebt die Theorie, dass die Temperatur der nach der Zeit ϑ gespaltenen maximalen Mengen unabhängig von der Temperatur ist. Auch die Erfahrung bestätigt dieses für den Fall Emulsin und Salicin in weiten Grenzen der Fermentkonzentration von 500 mg bis 8 mg Emulsin pro 100 ccm. Diese Emulsinmengen spalten die grössten Salicinmengen im Verlauf von 12 Stunden bei 46°, doch unterhalb jenes Konzentrations-Intervalls wird die Temperatur der maximalen Wirkung bei abnehmender Emulsinmenge zu niederen Temperaturen herabgedrückt. Für 4 mg Emulsin liegt die Temperatur der maximalen Wirkung bei 30° [1]).

Ferner liegen die Temperaturen der maximalen Wirkung verschiedener Fermente häufig so nahe [2]), dass an die Genauigkeit der Bestimmung der Temperatur maximaler Geschwindigkeit sehr hohe Anforderungen zu stellen wären, sollten die betreffenden Temperaturen wirklich genau genug festgestellt werden. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen von Diastase auf Rohrzucker, der von Emulsin auf Salicin und der von Invertin auf Rohrzucker haben ihr Maximum bei circa 53°.

Ausserdem ist die Temperatur der maximalen Wirkung abhängig von der Zeit der Einwirkung, worauf man auch nicht geachtet hat.

Aus diesen Gründen ist die Bestimmung von Temperaturen maximaler Wirkungsfähigkeit zur Identitätsbestimmung von Fermenten unbrauchbar.

Zu diesem Zweck würde sich die Bestimmung der Zerfallkonstante ϱ des Ferments empfehlen, wenn dieselbe bei verschiedenen Fermenten genügend verschiedene Werte besitzt. Dass diese Bedingung in der That eintrifft, ist sehr wahrscheinlich. Die Konstante ϱ ist wie die aller monomolekularen Reaktionen höchst wahrscheinlich unabhängig von der Konzentration des Ferments, so dass man in der Bestimmung derselben ein Mittel zur Identitätsbestimmung hätte, welches durch die Fragen nach der Quantitätsbestimmung nicht berührt wird.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, Tafel III.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, Tafel IX.

23. September / 5. Oktober 1895.

Experimentelle Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von Salzlösungen[1].

Von

S. De Lannoy,

Ingénieur-Docteur en Science.

Erste Mitteilung.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die genaue Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Lösungen ist die Grundlage, auf die sich die Theorie der Lösungen stützen muss. Doch giebt es bis heute eine physikalische Eigenschaft der Lösungen, die der Ausdehnung durch Wärme, welche das Studium nur oberflächlich gestreift hat[2]).

Wir haben uns vorgenommen, durch Bestimmung der Ausdehnungskonstanten einer gewissen Anzahl von Salzlösungen die Lücke wenigstens teilweise auszufüllen.

Der Teil der Arbeit, den wir jetzt veröffentlichen, umfasst die Resultate in Bezug auf 9 verschiedene Salze in 36 Lösungen und die Einzelheiten der Versuchsmethode. Diese Einzelheiten werden vielleicht zu lang erscheinen, doch glauben wir einerseits, dass sie allen, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigen, Dienste leisten können, und andererseits, dass gerade diese ausführliche Darstellung zeigen wird, welches Vertrauen man den Resultaten schenken kann. Bei der Bestimmung von Zahlen, deren Werte sehr veränderlich und dabei doch nur wenig voneinander verschieden sind, erscheint es uns in der That notwendig, dass man, um aus den Experimenten Schlüsse ziehen zu können, weiss, welcher Genauigkeit sich die gefundenen Werte erfreuen.

---

[1]) Nach dem französischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Man findet diese Frage betreffende Arbeiten: Despretz, Ann. de Chim. et Phys. (2) **70** (1839). — Frankenheim, Pogg. Ann. **72** (1847). — Kremers, Pogg. Ann. **100, 104, 105, 108.** — Rosetti, Ann. de Chim. et Phys. (4) **17** (1869). — Marignac, Ann. de Chim. et Phys. (4) **22** (1871). — De Heen, Mém. couronnés et autres de l'Acad. Roy. de Belgique 1882. — Bender, Wied. Ann. **22** (1884). — Bremer, Diese Zeitschr. **3** (1889).

Versuchsmethode, Apparat u. s. w.

Wie man weiss, giebt es zwei Methoden, um die Ausdehnung der Flüssigkeiten zu untersuchen: entweder bestimmt man die Dichte der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, sei es durch das Pyknometer oder durch die hydrostatische Wage, oder man misst mit Hilfe des Dilatometers die Volumina bei verschiedenen Temperaturen.

Diese verschiedenen Verfahren, ausgenommen das mit der hydrostatischen Wage, kann man auch bei Lösungen anwenden, doch ist dabei zu bemerken, dass die gewöhnlichen Apparate zu diesem Gebrauch etwas verändert werden müssen. Bei der Überführung der Flüssigkeit in den Messapparat ist es nämlich nicht praktisch, die Wirkung des luftleeren Raumes oder der Wärme zur Hilfe zu nehmen, da dadurch der Titer der untersuchten Lösung verändert werden kann, und sodann muss der Durchmesser der Messungsröhre für wässerige Lösungen kleiner sein, als für homogene Flüssigkeiten, da die Ausdehnung der ersteren viel schwächer und unregelmässiger, und es dennoch wichtig ist, die gleiche Genauigkeit zu erzielen.

Da die früheren Arbeiten uns nur wenig Auskunft über die relative Zweckmässigkeit der verschiedenen Apparate geben, haben wir nacheinander alle Methoden durchprobiert, ehe wir zu der kamen, deren wir uns bei unsern Bestimmungen bedienten.

Dieses Suchen nach einem Apparate, der sowohl leicht zu handhaben, als auch genau ist, hat uns viel Zeit gekostet, um so mehr, als wir uns auf das Zeugnis mehrerer früherer Forscher hin vorgenommen hatten, unsere relativen Volumina mit einer Annäherung von einigen Einheiten an die 6. Dezimale zu bestimmen. Wir haben uns seitdem überzeugt, dass dieser Grad von Annäherung illusorisch ist. Ist nämlich die mittlere Ausdehnung einer Lösung für 1° 0·0005, so ist sie 0·000005 für $^1/_{100}$°; nun kann man die Temperatur der in dem Behälter enthaltenen Flüssigkeit kaum bis auf ungefähr ± 0·03° verbürgen (wenigstens wenn man mit einem Wasserbad als Erwärmungsmittel arbeitet), und diese Fehlerquelle allein lässt demnach die Volumina nicht genauer als bis auf die 4. Dezimale berechnen [1]).

Wir benutzten zuerst Gewichtsthermometer mit zwei Öffnungen und Regnaultsche Fläschchen mit einer Öffnung, aber mit grosser Kapazität, so dass die Kapillare einen genügend grossen Durchmesser

[1]) Wir konnten mehrmals diesen Irrtum in der Temperatur konstatieren, wenn wir uns mit dem einen oder anderen Dilatometer ein Quecksilberthermometer zur Bestimmung der Ausdehnungskoëffizienten herstellten.

haben konnte. Um den Apparat auf bekannte Temperatur zu bringen, benutzten wir die Regnaultsche Vorrichtung für Thermometereinteilung, in der wir ganz reine Flüssigkeiten sieden liessen (Äther, Aceton, Methylalkohol, Benzol, Wasser). Nachdem die Siedetemperatur dieser Flüssigkeiten bei gegebenem Barometerstand vermittelst eines Normalthermometers bestimmt war, rechneten wir mit Hilfe des Barometers die Temperatur aus in dem Augenblick, wo der Versuch vor sich ging, wobei wir eine Differenz von $^1/_{27}$ ° für 1 mm Quecksilberhöhe zuliessen. Die erzielten Resultate waren nicht günstig; in dem Dampf kommen fortwährend geringe Temperaturschwankungen vor, welche das Barometer natürlich nicht anzeigen kann; es vergeht eine beträchtliche Zeit, ehe sich die grosse Masse Flüssigkeit im Behälter ins Temperaturgleichgewicht setzen kann, und endlich sind die Wägefehler, besonders mit Gewichtsthermometern, ziemlich bedeutend: brauchte man Apparate von 40—50 ccm und selbst von 350 ccm, so liessen sich die Volumina nicht mit grösserer Genauigkeit als 0·00012 im Mittel bestimmen.

Würde man ein besonders hergestelltes Bad benutzen und die Temperatur von einem zur Seite des Fläschchens stehenden Thermometer ablesen, so würde man wahrscheinlich eine grössere Genauigkeit erzielen, doch hielten wir es nicht der Mühe wert, die zahlreichen Wägungen vorzunehmen, die diese überdies kostspielige Methode erfordert, da die Resultate doch nur um weniges genauer gewesen wären, als mit der volumetrischen Methode.

Wir versuchten also die gewöhnliche Methode, die darin besteht, die Dichte bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe des Sprengelschen Pyknometers zu bestimmen, das in einem Wasserbad von 25 Liter erwärmt wird. Wir erhielten damit befriedigendere Resultate. Aber obgleich wir mit einer Flasche von 50 ccm und einer Wage von $^1/_{10}$ mg Empfindlichkeit arbeiteten, wobei man hoffen konnte, die Wägefehler bis auf 0·000002 abzuschwächen, gelang es uns doch nicht, eine grössere Genauigkeit als 0·00002 zu erhalten, selbst wenn die umgebende Temperatur 17—20° war. Aus demselben Grunde wie vorher liessen wir auch diese Methode fallen, um so mehr, als in dem einen wie in dem andern Falle das Volum bei 0° und der Ausdehnungskoëffizient des Glases nicht mit Quecksilber, sondern mit Wasser bestimmt werden musste, was eine bemerkenswerte Fehlerquelle einführte, da die Volumina des Wassers bei verschiedenen Temperaturen heutzutage nur bis auf ungefähr $^1/_{10}$° bekannt sind.

Wir mussten also zur volumetrischen Methode zurückkehren. Zuerst gebrauchten wir Apparate mit grossem Fassungsvermögen (100 ccm),

damit das Verhältnis der 1. Teilung der Kapillare zum Gesamtvolum niedriger als 0·00001 war. Aber infolge der Langsamkeit, mit der sich in dieser Menge von Flüssigkeit das Temperaturgleichgewicht herstellte, und infolge der Unsicherheit dieser Temperatur gelang es uns nicht, eine grössere Genauigkeit als 0·00006 bei dem Ausdruck des beobachteten relativen Volums zu erzielen.

Darauf bauten wir uns einen Apparat, dessen Behälter eine dünne, sehr lange Röhre war, mit spiralförmiger Windung, wie bei dem Dilatometer von De Heen. Die Resultate waren nicht besser als die früheren, ausserdem war die Röhre so zerbrechlich, dass wir auf ihren Gebrauch verzichten mussten, um wieder zu Apparaten mit kleinem Fassungsvermögen zurückzukehren (5 ccm), vermittelst deren alle weiterhin berichteten Beobachtungen gemacht worden sind.

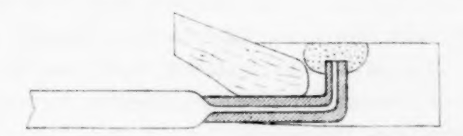
Wir mussten noch verschiedene Modelle ausprobieren. Wie man weiss, sind die gewöhnlich benutzten Dilatometer einfach Thermometer mit grossem Behälter, die man mit Quecksilber kalibriert und ausgemessen hat, und in die man die zu untersuchende Flüssigkeit einführt, sei es, indem man sie luftleer macht, oder mit Hilfe der Wärme, so wie man Alkohol in das Thermometer bringt. Wie wir schon bemerkten, ist es unmöglich, diese Verfahren auf Lösungen anzuwenden, ohne den Titer der zu untersuchenden Lösung zu verändern. Man muss die Flüssigkeit durch einfaches Einsaugen überführen können, was jedoch nur möglich ist, wenn man den Behälter mit zwei Öffnungen versieht, oder besser, wenn man ihn von der Kapillarröhre unabhängig macht, wie bei den Dilatometern von Bremer oder De Heen. Apparate nach letzterem System mit unabhängigen Behältern haben den doppelten Fehler, dass sie nicht eine Kapillare tragen können, die genügend lang ist, um die ausgedehnte Flüssigkeit über ein einigermassen beträchtliches Stück der Thermometerskala wegsteigen zu lassen, und dass der Inhalt keine absolute Volumkonstanz hat. Durch einen Apparat in der Art des Bremerschen konnten wir uns überdies überzeugen, dass die Schwierigkeiten der Handhabung viel grösser sind als bei den folgenden Apparaten, auch musste die eingeschliffene Stelle, an der Behälter und Röhre sich zusammensetzen, gefettet werden, um vollkommen dicht zu sein.

Da das System mit dem unabhängigen Behälter fortfallen musste, erschien es uns unter diesen Bedingungen als einfachste Lösung, den Behälter durch eine Röhre zu verlängern, die mit einem gut eingeschliffenen Glashahn verschlossen war. Derartige Hähne aus geblasenem Glas schliessen, wenn sie sorgfältig gearbeitet und leicht eingefettet sind, bei jeder Temperatur sehr gut.

Doch haben diese Apparate einen grossen Übelstand: das Fett muss erwärmt (es muss ein Fett sein, das erst bei 70 oder 75° schmilzt) und warm erhalten werden, bis man den Hahn geschlossen hat. Diese Notwendigkeit im Verein mit derjenigen, die Flüssigkeit in der Kapillare bis gegen Null sinken zu lassen, verhindern sehr oft das Gelingen des Versuches; bald ist das Fett geronnen, wenn die Flüssigkeit zum gewünschten Niveau gefallen ist, bald ist im Gegenteil das Fett noch flüssig, wenn man den Hahn schliesst, und entweicht unter dem Druck der im Apparat enthaltenen Flüssigkeit. Dieses Fett ist ausserdem die Ursache, dass leicht Luftbläschen eingeführt werden. Bei niedrigen Temperaturen setzen sich diese Bläschen an der Oberfläche fest, wodurch sie unsichtbar werden, steigt jedoch die Temperatur, so werden sie frei und zwingen, den Versuch noch einmal anzufangen. Obgleich wir drei Apparate dieser Art besassen, konnten wir doch von allen damit gemachten Versuchen nur die auf K_3FeCy_6 bezüglichen verwerten.

Danach liessen wir Apparate mit zwei Röhren in U-Form herstellen; der Behälter bestand aus einer kleinen, gleichfalls U-förmigen Röhre, deren beide Arme eingeteilte Kapillarröhren von 75 cm Länge trugen. Diese Apparate mit zwei Röhren sind augenscheinlich ausgezeichnet, und man würde nichts an ihnen auszusetzen haben, wenn sie nicht so zerbrechlich wären. Die Kapillarröhren müssen infolge ihres grossen Gewichts sorgfältig an einem kleinen Querholz befestigt werden, wodurch zugleich verhindert wird, dass ihre Verschiebung auf die Schmelzstellen des Behälters wirkt. Aber gerade dadurch, dass die Kapillaren sich oben nicht verschieben konnten, kam es vor, dass im Erwärmungsbad der Behälter plötzlich in der Mitte zerbrach; wahrscheinlich war die Ausdehnung in beiden Armen verschieden gewesen.

Mit diesen Apparaten konnten wir nur die Lösungen von NH_4NO_3 und von KBr untersuchen.



Eine glückliche Veränderung, die wir an dem Hahndilatometer vornahmen, verschaffte uns schliesslich einen ausgezeichneten Apparat, der sehr bequem zu handhaben und von ausserordentlich befriedigender Genauigkeit für Untersuchungen dieser Art ist. Die nebenstehende Figur giebt ein genügendes Bild von demselben. Wir ersetzten die durch den Hahn geschlossene Röhre durch eine Kapillarröhre, deren

unteres Ende rechtwinklig umgebogen ist. Als Verschluss erhielt das äusserste Ende ein Kautschukhütchen, und das Ganze wurde in einen Kupfercylinder von solcher Breite gebracht, dass die Kautschukplatte zwischen der Glasröhre und der Wand des Cylinders mit Hilfe eines Holzkeiles eingepresst wurde.

So erhielten wir einen dichten Verschluss, ein vollkommen konstantes Volum und ein ausserordentlich leichtes Mittel, die Flüssigkeit in der Kapillarröhre bis auf ein gewünschtes Niveau fallen zu lassen.

Mit vier Apparaten dieser Art sind alle Beobachtungen ausgeführt worden, mit Ausnahme derer, die auf die drei oben erwähnten Salzlösungen Bezug haben.

Das Volum dieser Apparate war stets das gleiche, 4—5 ccm. Die Kapillarröhren waren sämtlich in Millimeter eingeteilt, das beste Mittel, um Teilungsfehler zu vermeiden. Sie wurden sorgfältig kalibriert und jede mit einer Korrektionstabelle versehen.

Das Volum des Behälters und der Ausdehnungskoëffizient des Glases wurden vermittelst Quecksilbers bestimmt.

Temperaturbestimmungen.

Zum Erwärmen der Apparate bedienten wir uns zweier mit Wasser gefüllter Zinkgefässe, die je nachdem 40 und 50 Liter enthielten; das erstere diente für die Temperaturen bis zu 30°, das zweite für höhere. Dieses letztere stand in einem runden Holzkasten, der von einer dreifachen Umhüllung von dicken, wollenen Decken umgeben war. Erwärmt wurde es durch eine grosse Petroleumlampe, deren Flammenhöhe und infolgedessen auch entwickelte Wärme vollständig geregelt werden konnten. Dank der grossen Wassermasse des Bades, der doppelten Umhüllung und der Stetigkeit der Flamme, gelang es uns leicht, nach 1 oder $1\frac{1}{2}$ Stunden die Temperatur für ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde in dem Masse konstant zu erhalten, selbst bei 90°, dass nicht grössere Schwankungen als zwei- oder dreihundertstel Grad vorkamen. Ein Rührer mit 4 spiralförmigen Armen von 30 cm Höhe, nach dem Muster derjenigen, die Berthelot in seinem Kalorimeter anwendet, bewirkte ein durchaus genügendes Rühren des Wassers.

Die Temperatur von 0° wurde immer dadurch bestimmt, dass man das Dilatometer $\frac{1}{2}$ Stunde lang in natürlichem Eis stehen liess, das zu erbsengrossen Stücken zerschlagen war. Das Eis befand sich in einer glockenartigen Röhre von 10 cm Durchmesser und 35 cm Höhe, die wiederum in einem Zinkkasten stand, der mit wollenen Tüchern umhüllt war.

Zu den Temperaturbestimmungen liessen wir uns bei **Geissler** ein Normalthermometer von 0 bis 100° von ungefähr 1 m Länge anfertigen; es war in $^1/_{10}$ Grade eingeteilt und zwar so, dass $^1/_{10}{}^0$ 1 mm Länge hatte. So konnte das an das Ablesen von $^1/_{10}$ mm gewöhnte Auge mit der gleichen Annäherung alle Ablesungen vornehmen, sowohl an den Dilatometern wie an den Thermometern. Dieses Thermometer war in der technischen Reichsanstalt in Charlottenburg vermittelst eines Gasthermometers geprüft, und mit ihm haben wir alle Temperaturen gemessen, sei es direkt oder vermittelst eines Hilfsthermometers. Der Nullpunkt hatte sich bei diesem aus Jenaer Glas gefertigten Thermometer nur sehr wenig verschoben. Seit den zwei Jahren, die wir es besitzen, ist der Nullpunkt von + 0,10° auf + 0,12° gestiegen.

Bei allen unseren Thermometerablesungen sind die notwendigen Korrektionen berücksichtigt: 1. die Kalibrierung, 2. der innere Druck, 3. die Festsetzung des Nullpunktes, 4. die Depression des Nullpunktes, die 0·06° bei 100° ist, 5. der wahre Wert eines Grades und 6. das Hervorragen der Quecksilbersäule aus dem Bade. Diese letzte Korrektion war nur bei Temperaturen über 75° nötig.

Korrektionen für den äusseren Druck brauchten wir nicht vorzunehmen: der Koëffizient des äusseren Druckes war nur 0·000104 (das Mittel von 3 Versuchen), d. h. eine Änderung des äusseren Druckes um 1 mm Quecksilber ruft nur eine Temperaturschwankung von 0·0001° hervor; solch eine Korrektion war bei dem Grad von Genauigkeit, den wir erreichen konnten, zu vernachlässigen.

Zu den Ablesungen sowohl der Thermometer wie auch der Dilatometer haben wir ein kleines Instrument hergestellt, das sehr viel bequemer zu handhaben ist, als die gewöhnliche Ablesevorrichtung am Stativ, die wir anfangs benutzten. Es ist einfach eine Kupferröhre von 3 cm Durchmesser, die an dem einen Ende eine Linse mit 6facher Vergrösserung trägt, an deren Ansatzstelle zwei leicht ausgeschweifte Kupferplättchen angelötet sind, die durch 2 Kupferstäbchen festgehalten werden, welche sie am äussersten Ende verbinden. Man bringt nun das Auge an das der Linse entgegengesetzte Ende der Röhre und drückt die beiden Kupferplättchen an der ausgebauchten Stelle auf die Röhre derart, dass sich die Ablesungslinie immer in der Mitte des Gesichtsfeldes befindet. So sind das Auge und die Teile, an denen die Ablesung gemacht werden soll, immer in derselben Stellung zu einander, wodurch alle Bestimmungen vergleichbar werden, und man kann schnell und genau die Ablesungen bis zu $^1/_{10}$ der Millimetereinteilung machen.

Als Schluss der Versuchseinzelheiten bleibt uns nur noch die An-

gabe, wie die Lösungen hergestellt wurden, die so genau als möglich titriert und gut luftfrei gemacht werden mussten.

Auf einer Wage, die 200 g auf $^1/_2$ mg wiegt, tarieren wir ein Erlenmeyer-Kölbchen mit Stopfen + dem Gewicht P des Lösungswassers, + dem Gewicht p des zu lösenden Stoffes $-\frac{P}{D}\left(\frac{1{\cdot}293 \times H}{(1+\alpha t)760}\right)$ $-\frac{p}{d}\left(\frac{1{\cdot}293 \times H}{(1+\alpha t)760}\right)+\frac{P+p}{\gamma}\left(\frac{1{\cdot}293 \times H}{(1+\alpha t)760}\right)$. D, d, γ sind beziehungsweise die Dichte des Wassers, des Salzes und des Messings, aus dem die Gewichte gearbeitet sind. Ist das Gleichgewicht hergestellt, so nimmt man das Gewicht p fort, das durch das Salz ersetzt wird, darauf P, an dessen Stelle man Wasser setzt, und zwar in leichtem Überschuss. Darauf entfernt man das Fläschchen mit dem Wasser und Salz und erhitzt es zum Sieden. Ist alle Luft vertrieben, so schliesst man den Kolben und lässt ihn bis auf Zimmertemperatur sich abkühlen. Dann nimmt man den Stopfen heraus, um wieder Luft eintreten zu lassen, bringt den Kolben wieder auf die Wage und ersetzt mit einer sehr kapillaren Pipette Tropfen für Tropfen die kleine verdampfte Wassermenge.

Um die Rechnung abzukürzen, nahmen wir stets als Gewicht für 1 Liter Luft 1·2, und der grösseren Genauigkeit wegen wogen wir das Salz (wenn die Lösung nicht zu konzentriert war) auf einer kleinen Wage ab, die 20 g auf $^1/_{10}$ mg wog.

Falls schliesslich genug Flüssigkeit da war, bestimmten wir die Dichte der Lösung. Dazu bedienten wir uns einer aräometrischen Wage von $^1/_{10}$ mg Empfindlichkeit und eines Tauchers, der nahezu 10 g Wasser verdrängte; somit können wir hoffen, dass die drei ersten Dezimalen sicher sind.

Grad der Genauigkeit der Bestimmungen.

Wie man weiss, ist das relative Volum V_c bei einer Temperatur t durch die Formel gegeben:

$$V_c = \frac{V_0(1+\gamma t) + n' v_0 (1+\gamma t)}{V_0 + n v_0}$$

wo V_0 das Volum des Behälters bis zum Nullpunkt der Teilung bei 0°, v_0 das Volum bei 0° eines einzelnen Teiles der Kapillarröhre sind; n und n' sind beziehungsweise die Anzahl Teilstriche, die das Flüssigkeitsvolum bei 0° und t^0 oberhalb des Nullpunktes der Teilung umfasst, und γ der kubische Ausdehnungskoëffizient des Glases. Aus dieser Formel sieht man, dass der Fehler, der bei V_t vorkommen kann, von

den Fehlern bei der Schätzung der Volumina und der Temperaturablesungen herrührt. Bedenkt man überdies, dass die untersuchten Flüssigkeiten Lösungen sind, d. h. Körper, deren Zusammensetzung veränderlich ist, so findet man in dem Titer der Lösung die dritte Fehlerquelle.

Aus dem, was wir früher über die Herstellungsart der Lösungen gesagt haben, kann man sehen, dass der bei der Titerstellung (%) mögliche Irrtum sich auf 0·0033 belaufen kann, was im Falle der grössten Ausdehnung in den Ausdruck V_c einen Fehler von 0·000008 einführt.

Das Volum V_0 ist bis auf annähernd 1 cmm bekannt, der Koëffizient γ bis auf 0·000001; die Ablesungsfehler können 0·00002 erreichen und die Temperaturschwankungen müssen durchschnittlich auf 0·03° geschätzt werden. Vernachlässigt man die Fehlerquellen zweiter Ordnung, so beläuft sich, wie man leicht sehen kann, der Irrtum in der Kenntnis von V_c im ungünstigsten Falle auf 0·000088.

Um uns von dem wahren Wert dieser Annäherung zu unterrichten, haben wir zu wiederholten Malen die Ausdehnung des Wassers untersucht, wie auch die von Lösungen ein und desselben Salzes und derselben Konzentration, die in genügend langen Zwischenräumen bereitet waren. Ein Vergleich dieser Ergebnisse zeigt, dass im allgemeinen der beobachtete Fehler kleiner ist als der soeben berechnete.

Wir geben hier die Resultate dieser Beobachtungen. Bei den Untersuchungen des destillierten Wassers hatten wir ausserdem noch den Zweck im Auge, unsere Versuche mit denen anderer Forscher zu vergleichen und uns von der Reinheit des von uns gebrauchten Wassers zu überzeugen. Wir haben mit drei verschiedenen Wasserproben gearbeitet und mit mehreren Monaten Zwischenraum zwischen jeder Bestimmung.

	Volum			
Temperatur	Apparat 3 bis	Apparat A	Apparat B′	Höchste Differenz
		I.		
19·78	1·00161	1·00158	1·00159	0·00003
47·60	1·01077	1·01074	1·01075	0·00003
83·94	1·03141	1·03137	1·03139	0·00004
		II.		
21·96	1·00200	1·00198	1·00200	0·00002
58·10	1·01574	1·01573	1·01573	0·00001
70·10	1·02248	1·02242	1·02244	0·00006
		III.		
15·40	1·00072	1·00073	1·00074	0·00002
28·83	1·00375	1·00375	1·00377	0·00002
53·23	1·01327	1·01323	1·01322	0·00005

IV.		V.	
Temperatur	Apparat 3 bis	Temperatur	Apparat B′
30·64	1·00436	22·20	1·00213
49·50	1·01160	36·00	1·00614
63·59	1·01864	75·28	1·01433
		69·99	1·02231
		72·12	1·02363

In der untenstehenden Tabelle vergleichen wir diese Werte mit denen, die Rosetti als Zusammenfassung aller früheren Beobachtungen giebt. Um die Temperaturen vergleichbarer zu machen — unser Thermometer ist mit einem Luftthermometer verglichen —, geben wir in der 4. Reihe die von Rosetti berechneten Werte in Bezug auf das Luftthermometer. Bei der Ausführung dieser Reduktion haben wir angenommen, dass das Thermometer, auf das sich die von Rosetti berechneten Resultate beziehen, aus Krystallglas war; wäre dieses Thermometer aus hartem Glas gewesen, so würden die Volumina ein wenig bedeutender gewesen sein, um höchstens 0·00002, was die Differenz zwischen unseren Resultaten und denen Rosettis vermindern würde[1]).

Temperatur	Beobachtete Volumina	Volumina der Rosettischen Tabelle	Dieselben Volumina auf das Luftthermometer bezogen	Differenz
0°	1·00000			
15·40	1·00073	1·00077	1·00076	— 0·00003
19·73	1·00159	1·00157	1·00155	+ 0·00004
21·96	1·00200	1·00203	1·00201	— 0·00001
22·20	1·00213	1·00210	1·00208	+ 0·00005
28·83	1·00376	1·00378	1·00374	+ 0·00002
30·64	1·00436	1·00431	1·00428	+ 0·00008
36·00	1·00614	1·00618	1·00614	0
47·60	1·01075	1·01074	1·01068	+ 0·00009
53·23	1·01324	1·01338	1·01331	— 0·00007
55·28	1·01433	1·01438	1·01431	+ 0·00002
58·10	1·01574	1·01581	1·01575	— 0·00001
63·59	1·01864	1·01871	1·01865	— 0·00001
69·99	1·02231	1·02242	1·02236	— 0·00005
70·10	1·02244	1·02249	1·02243	+ 0·00001
72·12	1·02363	1·02375	1·02369	— 0·00006
83·94	1·03139	1·03138	1·03134	+ 0·00005

Man sieht aus diesen Tabellen, dass die Versuchsirrtümer im allgemeinen kleiner sind, als berechnet war; sie schwanken ohne irgend welche Regelmässigkeit, so dass man nicht annehmen kann, dass sie mit der Temperatur wachsen.

[1]) Zu diesen Umrechnungen siehe: Guillaume, Études thermométriques. Travaux et Mémoires du bureau international des poids et mésures. June. VI et VII.

Wir geben weiterhin in gleicher Weise die für zwei Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ (50 %) unter Benutzung desselben Apparates No. A erhaltenen Werte, und die für zwei Lösungen von $ZnSO_4$, 7 *aq* (10 %) bei Gebrauch zweier verschiedener Apparate Nr. A und Nr. 25. Diese veränderten Bedingungen lassen uns hoffen, dass die Übereinstimmung der Resultate bis zur 4. Dezimale allgemein ist, und dass man die von uns gefundenen Zahlen bis zu dieser Grenze als genau annehmen kann. Dies bezieht sich jedoch nicht auf die Lösungen von K_3FeCy_6, KBr und NH_4NO_3, die, wie wir schon früher gesagt haben, nicht mit so genauen Apparaten untersucht sind; für diese Salze könnte der Fehler einige Einheiten der 4. Dezimale betragen.

$ZnSO_4.7\,aq$. 10 %ige Lösungen.

Apparat 25		Apparat A		Volumina bei den Versuchstemperaturen unter Benutzung des Apparates A, berechnet mit Hilfe der Formel mit zwei Parametern vom ersten Versuch, der mit Apparat Nr. 25 ausgeführt ist	Differenz
Temperatur	Volumen	Temperatur	Volumen		
0 °	1·00000	0 °	1·00000	1·00000	0·00000
11·03	1·00118	10·99	1·00120	1·00117	0·00003
20·03	1·00327	14·00	1·00179	1·00173	0·00000
32·62	1·00705	25·46	1·00467	1·00460	0·00007
48·52	1·01361	54·90	1·01639	1·01642	0·00005
59·10	1·01860	75·59	1·02803	1·02810	0·00007
71·12	1·02533	83·01	1·03310	1·03317	0·00003
80·25	1·03112				
81·29	1·03186				

$(NH_4)_2SO_4$. 50 %ige Lösungen.

Erste Lösung		Zweite Lösung		Volumina bei den Temperaturen des 2. Versuchs, berechnet mit der aus dem 1. Versuch stammenden Formel	Differenz
Temperatur	Volumen	Temperatur	Volumen		
0 °	1·00000	0 °	1·00000	1·00000	0·00000
14·55	1·00414	14·93	1·00428	1·00419	0·00009
20·80	1·00592	26·70	1·00784	1·00772	0·00012 [1]
27·95	1·00818	39·80	1·01195	1·01189	0·00006
41·58	1·01248	54·26	1·01689	1·01680	0·00009
55·58	1·01734	64·03	1·02032	1·02030	0·00002
60·90	1·01917	77·38	1·02533	1·02532	0·00001
73·60	1·02388				
85·29	1·02846				
93·75	1·03190				

[1]) Der Koëffizient der Formel, der der 50 %igen Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ entspricht, giebt für die etwas höheren Temperaturen ein wenig geringere Werte, woraus sich die ziemlich grossen Unterschiede erklären, die man zwischen beobachteten und berechneten Werten antrifft.

Berechnung und Darstellung der Beobachtungen.

Im allgemeinen fasst man die Beobachtungsresultate durch die wohlbekannte parabolische Formel $V_t = V_0\ (1 + at + bt^2 + ct^3)$ zusammen, durch die man das Volum bei einer Temperatur t berechnen kann, wenn man a, b, c kennt. Wenn n Parameter da sind, genügen zu ihrer Bestimmung $n + 1$ Beobachtungen; verfügt man aber über eine grössere Anzahl von Beobachtungen, so berechnet man häufig die Parameterwerte nach der Methode der kleinsten Quadrate, welche alle für V_t erhaltenen Werte zur Bestimmung von a, b, c u. s. w. mitwirken lässt, wodurch die Beobachtungsfehler auf ihr Minimum beschränkt werden.

Viele Forscher, wie Mendeleef, de Heen, Grimaldi, Heilborn, Avenarius u. s. w. haben andere Formen für die Funktion $V = \varphi(t)$ vorgeschlagen; die einen stützten sich auf theoretische Gründe, die anderen bezweckten eine Vereinfachung der Rechnung.

Wir konnten feststellen, dass diese Formeln bei ihrer Anwendung auf Lösungen nicht besser waren als die gewöhnliche empirische Formel, und dass bei Anwendung der letzteren für die konzentrierten Lösungen zwischen 0° und 100° eine Formel mit 2 Koëffizienten genügte, während die verdünnten Lösungen 3 oder sogar 4 Koëffizienten erforderten.

Eine Formel mit 3 Ausdrücken durch die kleinsten Quadrate oder auch nur mit Hilfe von 3 Gleichungen zu berechnen, ist eine langwierige Arbeit, besonders wenn es sich um eine grosse Anzahl verschiedener Flüssigkeiten handelt. Überdies ist es für den, der diese Zahlen zur Dichtebestimmung einer Lösung bei irgend einer Temperatur benutzen will, sehr langweilig, eine Gleichung wie $\frac{D_0}{1 + at + bt^2 + ct^3}$ zu lösen, wenn t durch 4 Ziffern gegeben ist.

Daher haben wir beschlossen, nur Formeln mit 2 Ausdrücken anzuwenden. Wenn eine nicht alle Volumina von 0° — 100° mit der gleichen Genauigkeit angiebt, so berechnen wir zwei, die eine von 0° bis 40° und die andere von 0° — 80°, doch ist die letztere nur für Temperaturen über 40° gültig. Mit einer Formel $V_t = V_0\ (1 + at + bt^2)$ kann man sehr schnell V_t, wenn $V_0 = 1$ ist, berechnen, indem man den Faktor $at + bt^2$ unter die Form $t\,(a + bt)$ bringt: man hat dann nur 2 Multiplikationen und eine Addition auszuführen, um $V_t - V_0$ zu finden, d. h. die Menge, die man der Einheit zufügen muss, um V_t zu erhalten.

Doch würde diese Methode, a und b mit Hilfe zweier beliebiger Temperaturen zu berechnen, den Nachteil haben, dass die Koëffizienten nicht für alle Lösungen absolut vergleichbar wären, besonders in den

Werten des Ausdehnungskoëffizienten und des Dichtemaximums, die man daraus ableitet. Um diesem Übelstand abzuhelfen und a und b immer mit Hilfe derselben Temperaturen zu berechnen, haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen: mit den Beobachtungsresultaten errichten wir eine Kurve in grossem Massstabe (die Ordinaten stellen die Volumina dar: 2 mm = 0·0001, die Abscissen die Temperaturen: 1 mm = 0·1°), und auf dieser Kurve messen wir von 10 zu 10 Grad die Volumina ab. Diese Werte dienen uns dazu, a und b zu berechnen, und lassen uns leicht alle Beobachtungen von V_t bei der Bestimmung dieser Koëffizienten verwerten.

Experimentelle Ergebnisse.

Wir haben in den nachstehenden Tabellen unsere Beobachtungen im Bezug auf folgende Lösungen zusammengestellt: NH_4NO_3, K_3FeCy_6, KBr, $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4.7aq$, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ $MgSO_4 \cdot 7aq$.

Wir haben von jedem Salz 4 Lösungen von 4 verschiedenen Konzentrationen untersucht, da, wie man weiss, die Werte a und b der empirischen Formel sich als Funktion der Konzentration p durch die Form $a = \xi + \alpha p + \beta p^2$, ausdrücken lassen, d. h. dass man für ein beliebiges Salz die Werte a und b für eine gegebene Konzentration berechnen kann, wenn man den Wert für 3 verschiedene Konzentrationen kennt. Die für eine 4. Konzentration direkt bestimmten Werte lassen die berechneten Zahlen ξ, α und β an der Erfahrung prüfen.

Die Tabellen sind folgendermassen angeordnet:

Unter der chemischen Formel des untersuchten Salzes geben wir an:

Das Gewicht des in 100 g Wasser gelösten Salzes $= p'$.

Das Gewicht des in 100 g Lösung gelösten Salzes $= p^2$.

Die Anzahl Liter Wasser, die eine Grammmolekel Salz enthalten, $= \mu$.

Die Anzahl Wassermolekeln, in denen eine Molekel Salz gelöst ist[1]).

In den beiden ersten senkrechten Reihen geben wir die korrigierten Temperaturen und die relativen Volumina, direkt nach den Beobachtungen. In der vierten Reihe finden sich die Volumina, die von 10 zu 10 Grad an der Kurve, welche man aus den direkten Beobachtungsergebnissen errichtet hat, abgemessen sind, wie bereits vorher gesagt ist. Die fünfte Reihe zeigt die mit der Formel von 2 Parametern $(t + at + bt^2)$ berechneten Volumina, die Parameter sind mit den Werten

[1]) Wie man weiss, giebt es viele Ausdrucksweisen für den Salzgehalt einer Lösung. Ich habe die Konzentration in den gebräuchlichsten Formeln angegeben, damit gegebenen Falles, infolge der Ausdrucksweise der Konzentration, unsere Resultate leichter verwertbar sind.

der 4. Reihe erhalten. Die 6. Reihe zeigt endlich die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten, wodurch die Annäherung geschätzt werden kann, die aus dem Gebrauch der Koëffizienten a und b stammt.

Unter den Reihen sind verzeichnet:

1. Die Koëffizienten a und b der empirischen Formel, entweder für eine einzige Formel, wenn eine solche genügt, oder für 2 Formeln, von denen die eine von 0° bis 40°, die andere von 40° bis 100° gültig ist, wenn die Ausdehnungskurve nicht gut durch eine einzige Gleichung dargestellt wird.

2. Die Werte der wahren Ausdehnungskoëffizienten für die Temperaturen von 50° bis 100°.

3. Die Temperatur des Dichtemaximums; nicht dass wir dieses Maximum als wirklich existierend annehmen, sondern weil dieser der Formel entnommene Wert als Vergleichungsglied dienen konnte.

4. Die vermittelst der areothermischen Wage erhaltene Dichte.

Das von uns verwendete destillierte Wasser war zweimal in einem Apparat destilliert, dessen Sammelgefäss und Kühler aus Zinn waren. Die früher mitgeteilten Versuche über die Ausdehnung dieses Wassers beweisen, dass es eben so rein ist wie die von früheren Forschern untersuchten Wasserproben.

Die Salze wurden uns als chemisch rein von dem Hause Poulenc frères, Paris geliefert. Mit Ausnahme von $Pb(NO_3)_2$ liessen wir alle aus destilliertem Wasser noch einmal auskrystallisieren und trockneten sie sorgfältig vor dem Gebrauch. Die Abwesenheit der am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen der Salze wurde festgestellt. Die Nitrate wurden bis zum Schmelzpunkt getrocknet und die Abwesenheit von Nitriten jedesmal durch Kaliumpermanganat und Jodkaliumstärkekleister festgestellt.

Alle Lösungen eines und desselben Salzes wurden zu gleicher Zeit gemacht, damit das Salz in möglichst gleichem Zustand zu den vier Lösungen verwendet und diese vollkommen vergleichbar wurden.

Für fast alle Lösungen konnten die Messungen nur bis zu einer Temperatur von 75—80° vorgenommen werden und zwar aus folgendem Grunde:

Gewöhnlich braucht man zwei Tage, die 8 oder 10 bestimmten Volumina von 0° bis 80° zu messen, da es Zeit erfordert, die Temperatur von 0—15°, 15—30°, u. s. w. zu bringen, und besonders, da es Zeit erfordert, die Temperatur wenigstens eine Viertelstunde lang auf dem zu beobachtenden Punkt festzuhalten. Würde man noch einen

dritten Tag auf die Versuche verwenden, so würde man von 80 auf 100° steigen können; doch zeigt sich dann folgendes: Da der Apparat vollständig in Wasser getaucht ist, entsteht bei höheren Temperaturen in der Dilatometerröhre eine leichte Verdampfung, so dass, wenn man den Apparat zu lange auf hoher Temperatur hält, sich über der homogenen Flüssigkeit eine kleine Schicht destillierten Wassers bildet; man kennt darnach das Volum der ausgedehnten Flüssigkeit nicht mehr genau. Man überzeugt sich leicht von dieser Verdampfung, wenn man nach allen Beobachtungsreihen wieder auf den Nullpunkt zurückgeht; fast immer zeigt sich eine Differenz mit dem zuerst beobachteten, selbst wenn man 80° nicht überschreitet, doch ist diese Differenz meistens so gering, dass man sie nicht in Rechnung zu ziehen braucht.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	

NH_4NO_3.

1. $p_1 = 4{\cdot}166$, $p_2 = 4$; $n = 80$; $b_1 = 106$, $\mu = 1{\cdot}908$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0	1·00000	1·00000	0·00000
14·95	1·00145	10	1·00060	1·00063	+ 0·00003
26·70	1·00488	20	1·00282	1·00278	— 0·00004
39·80	1·00989	30	1·00617	1·00617	0·00000
54·26	1·01618	40	1·00995	1·00994	0.00001
64·03	1·02092	50	1·01409	1·01403	0·00006
77·37	1·02953	60	1·01882	1·01876	0·00006
		70	1·02420	1·02413	0·00007
		80	1·03015	1·03015	0·00000
		90		1·03680	
		100		1·04410	

$a = 0{\cdot}0001206$, $b = 0{\cdot}000003204$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = -0{\cdot}0000082$, $b = 0{\cdot}000007131$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000441; „ 100 = 0·000761

Temperatur des Dichtemaximums: = + 0·58°

Dichte bei 17°: = 1·0143.

2. $p_1 = 13{\cdot}626$, $p_2 = 12$; $n = 80$; $b_1 = 32$, $\mu = 0{\cdot}576$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0	1·00000	1·00000	0·00000
14·555	1·00369	10	1·00242	1·00260	+ 0·00018
20·60	1·00570	20	1·00549	1·00569	+ 0·00020
27·95	1·00840	30	1·00920	1·00928	+ 0·00008
41·58	1·01409	40	1·01338	1·01338	0·00000
55·58	1·02090	50	1·01805	1·01798	— 0·00007

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
69·90°	1·02366	60°	1·02312	1·02306	— 0·00006
73·50	1·03070	70	1·02870	1·02868	— 0·00002
		80	1·03475	1·03479	+ 0·00004
		90		1·04126	
		100		1·04832	

$a = 0{\cdot}0002355$, $b = 0{\cdot}000002477$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000483; „ 100 = 0·000731

Temperatur des Dichtemaximums = — 47°

Dichte bei 16—17: = 1·0463.

3. $p_1 = 25$, $p_2 = 20$ $n = 80$ $\mu = 0{\cdot}306$, $b_1 = 17$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0°	1·00000	0	1·00000	1·00000	0·00000
17·48	1·00620	10	1·00331	1·00340	+ 0·00009
24·85	1·00919	20	1·00718	1·00721	+ 0·00003
30·84	1·01175	30	1·01134	1·01140	+ 0·00006
42·915	1·01744	40	1·01600	1·01600	0·00000
52·15	1·02198	50	1·02098	1·02097	— 0·00001
65·03	1·02916	60	1·02633		
81·94	1·03958	70	1·03212	1·03210	— 0·00002
		80	1·03825	1·03825	0·00000
		90		1·04479	
		100		1·05243	

$a = 0{\cdot}0003219$, $b = 0{\cdot}000001953$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000524; „ 100 = 0.000712

Temperatur des Dichtemaximums: = — 82°

Dichte bei 15·3°: = 1·0832.

4. $p_1 = 66{\cdot}666$, $p_2 = 44$ $n = 80$ $\mu = 0{\cdot}119$, $b_1 = 6{\cdot}6$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0°	1·00000	0	1·00000	1·00000	0·00000
14·75	1·00703	10	1·00465	1·00461	— 0·00004
26·70	1·01282	20	1·00948	1·00942	— 0·00006
·39·80	1·019542	30	1·01447	1·01442	— 0·00005
54·26	1·02740	40	1·01960	1·01964	+ 0·00004
64·03	1·03288	50	1·02498	1·02504	+ 0·00006
77·37	1·04070	60	1·03058	1·03065	+ 0·00007
		70	1·03636	1·03645	+ 0·00009
		80	1·04240	1·04245	+ 0·00005
		90		1·04866	
		100		1·05507	

$a = 0{\cdot}0004511$, $b = 0{\cdot}000000996$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000550; „ 100 = 0·000650

Temperatur des Dichtemaximums: = — 225°

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	

K_3FeCy_6.

5. $p_1 = 4{\cdot}166$, $p_2 = 4$; $n = 329$; $b_1 = 438{\cdot}5$, $\mu = 7{\cdot}893$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·35	1·00166	10	1·00087	1·00092	+ 0·00005
34·85	1·00715	20	1·00274	1·00274	0·00000
51·76	1·01417	30	1·00547	1·00535	+ 0·00008
65·00	1·02070	40	1·00905	1·00904	— 0·00001
73·08	1·02521	50	1·01339	1·01342	+ 0·00003
86·52	1·03430	60	1·01798	1·01792	— 0·00006
		70	1·02350	1·02345	— 0·00005
		80	1·02970	1·02969	— 0·00001
		90	1·03682	1·03667	— 0·00015
		100		1·04438	

$a = 0{\cdot}0000812$, $b = 0{\cdot}000003626$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}0000478$, $b = 0{\cdot}000004462$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000443; „ 100 = 0·000806

Temperatur des Dichtemaximums: = — 5·3°

Dichte bei 18·5°: = 1·0210.

6. $p_1 = 8{\cdot}695$, $p_2 = 8$; $n = 329$; $b_1 = 206{\cdot}5$, $\mu = 4{\cdot}717$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·35	1·00239	10	1·00138	1·00140	+ 0·00002
34·85	1·00824	20	1·00358	1·00358	0·00000
51·76	1·01533	30	1·00658	1·00653	— 0·00005
65·00	1·02229	40	1·01024	1·01023	— 0·00001
73·08	1·02702	50	1·01451	1·01450	— 0·00001
86·52	1·03572	60	1·01950	1·01947	— 0·00003
		70	1·02517	1·02512	— 0·00005
		80	1·03145	1·03145	0·00000
		90		1·038472	
		100		1·04618	

$a = 0{\cdot}0001185$, $b = 0{\cdot}000003433$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}0001020$, $b = 0{\cdot}000003850$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000461; „ 100 = 0·000805

Temperatur des Dichtemaximums: = — 13°

Dichte bei 18·3: = 1·0435.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
7. p_1 = 13·626, p_2 = 12		n = 329		μ = 2·367, b_1 = 131·5	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·35	1·00307	10	1·00188	1·00201	+ 0·00013
34·85	1·00950	20	1·00440	1·00440	0·00000
51·76	1·01667	30	1·00770	1·00775	+ 0·00005
65·00	1·02340	40	1·01152	1·01148	— 0·00004
73·08	1·02785	50	1·01586	1·01578	— 0·00008
86·52	1·03589	60	1·02080	1·02075	— 0·00005
		70	1·03190	1·02609	— 0·00006
		80		1·03208	+ 0·00018
		90		1·03865	
		100		1·04580	

a = 0·0001733, b = 0·000002847 } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000458; „ 100 = 0·000746

Temperatur des Dichtemaximums: = — 30·4°

Dichte bei 17·8°: = 1·0649.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
8. p_1 = 25, p_2 = 20		n = 329		μ = 1·314, b_1 = 73	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·415	1·00433	10	1·00250	1·00256	+ 0·00006
32·75	1·01000	20	1·00554	1·00559	+ 0·00005
48·40	1·01676	30	1·00902	1·00907	+ 0·00005
68·31	1·02663	40	1·01296	1·01302	+ 0·00006
73·33	1·02950	50	1·01745	1·01746	+ 0·00001
81·905	1·03458	60	1·02230	1·02231	+ 0·00001
		70	1·02762	1·02768	+ 0·00006
		80	1·03350	1·03349	— 0·00001
		90		1·03977	
		100		1·04651	

a = 0·0002333, b = 0·000002318 } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000465; „ 100 = 0·000696

Temperatur des Dichtemaximums: = — 50·3°.

Dichte bei 17·8: = 1·1141.

KBr.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
9. p_1 = 4·166, p_2 = 4		n = 119		μ = 2·844, b_1 = 158	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
18·87	1·00233	10	1·00072	1·00072	0·00000
34·46	1·00789	20	1·00267	1·00267	0·00000
52·10	1·01531	30	1·00595	1·00588	— 0·00007
62·32	1·02015	40	1·01019	1·01019	0·00000

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
70·31°	1·02450	50°	1·01438	1·01430	— 0·00008
83·92	1·03318	60	1·01903	1·01905	+ 0·00002
		70	1·02433	1·02442	+ 0·00009
		80	1·03042	1·03042	0·00000
		90		1·03705	
		100		1·04431	

a = 0·0001292, b = 0·000003139 } für Temperaturen oberhalb 40°
a = 0·0000100, b = 0·000006178 } für Temperaturen unterhalb 40°
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000443; „ 100 = 0·000757
Temperatur des Dichtemaximums: = — 0·8°
Dichte bei 14·5°: = 1·0291.

10. p_1 = 11·111, p_2 = 10 n = 119 μ = 1·062, b_1 = 59

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0°	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·81	1·00282	10	1·00160	1·00166	+ 0·00006
29·20	1·00684	20	1·00391	1·00402	+ 0·00011
38·35	1·01020	30	1·00710	1·00708	— 0·00002
53·50	1·01698	40	1·01085	1·01083	— 0·00002
62·22	1·02170	50	1·01532	1·01528	— 0·00004
70·40	1·02640	60	1·02040	1·02042	+ 0·00002
86·62	1·03751	70	1·02621	1·02025	+ 0·00004
		80	1·03281	1·03281	0·00000
		90		1·04001	
		100		1·04792	

a = 0·0001320, b = 0·000003473 } für alle Temperaturen
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten } bei 50° = 0·000479; „ 100 = 0·000816
Temperatur des Dichtemaximums: = — 19°
Dichte bei 15·7°: = 1·0753.

11. p_1 = 25, p_2 = 20 n = 119 μ = 0·468, b_1 = 26

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0°	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·81	1·00437	10	1·00260	1·00263	+ 0·00003
29·20	1·00721	20	1·00578	1·00577	— 0·00001
38·35	1·01280	30	1·00952	1·00941	— 0·00011
53·50	1·01977	40	1·01353	1·01353	0·00000
62·22	1·02431	50	1·01805	1·01815	+ 0·00010
70·40	1·02911	60	1·02315	1·02326	+ 0·00011
86·62	1·039074	70	1·02888	1·02889	+ 0·00001
		80	1·03500	1·03500	0·00000
		90		1·04161	
		100		1·04872	

a = 0·0002390, b = 0·000002482 } für alle Temperaturen
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000487; „ 100 = 0·000735
Temperatur des Dichtemaximums: = — 48°. Dichte bei 16·5°: = 1·1625.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	

12. $p_1 = 42{\cdot}867$, $p_2 = 30$; $n = 119$; $\mu = 0{\cdot}277$, $b_1 = 15{\cdot}42$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·81	1·00440	10	1·00272	1·00268	— 0·00004
29·20	1·00774	20	1·00577	1·00570	— 0·00007
38·25	1·01228	30	1·00913	1·00905	— 0·00008
53·40	1·01798	40	1·01274	1·01274	0·00000
70·40	1·02588	50	1·01669	1·01676	+ 0·00007
86·62	1·03450	60	1·02103	1·02111	+ 0·00008
		70	1·02562	1·02565	+ 0·00003
		80	1·03085	1·03085	0·00000
		90	1·03632	1·03621	— 0·00011
		100		1·04192	

$a = 0{\cdot}0002514$, $b = 0{\cdot}000001677$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000419; „ 100 = 0·000587

Temperatur des Dichtemaximums: = — 7·4°

Dichte bei 16°: = 1·2580.

$(NH_4)_2SO_4$.

13. $p_1 = 4{\cdot}166$, $p_2 = 4$; $n = 132$; $\mu = 3{\cdot}168$, $b_1 = 176$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
17·48	1·00229	10	1·00100	1·00095	— 0·00005
24·85	1·00412	20	1·00280	1·00284	+ 0·00004
30·84	1·00595	30	1·00570	1·00562	— 0·00008
42·92	1·01039	40	1·00928	1·00934	+ 0·00006
52·15	1·01442	50	1·01340	1·01359	— 0·00001
65·03	1·02097	60	1·01831	1·01830	— 0·00001
81·94	1·03087	70	1·02371	1·02368	— 0·00003
		80	1·02972	1·02972	0·00000
		90			
		100			

$a = 0{\cdot}0001059$, $b = 0{\cdot}00000332$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}000048$, $b = 0{\cdot}00000464$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten } bei 50° = 0·0004379; „ 100 = 0·0007099

Temperatur des Dichtemaximums: = — 5·1°

Dichte bei 16·3°: = 1·0210.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
14.	p_1 = 13·626 p_2 = 12	n = 132		μ = 0·954 b_1 = 53	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
14·555	1·00308	10	1·00200	1·00200	0·00000
20·60	1·00474	20	1·00458	1·00458	0·00000
27·95	1·00705	30	1·00771	1·00771	0·00000
41·58	1·01205	40	1·01143	1·01143	0·00000
55·58	1·01814	50	1·01560	1·01553	— 0·00007
60·90	1·02063	60	1·02021	1·02012	— 0·00009
73·60	1·02739	70	1·02525	1·02521	— 0·00004
85·29	1·03375	80	1·03073	1·03073	0·00000
		90	1·03660	1·03687	+ 0·00027
		100		1·04345	

a = 0·0001865, b = 0·000002480 } für Temperaturen oberhalb 40°

a = 0·0001723, b = 0·000002837 } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000434; „ 100 = 0·000682

Temperatur des Dichtemaximums: = — 30·3°

Dichte bei 16·7°: = 1·0675.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
15.	p_1 = 25 p_2 = 20	n = 132		μ = 0·522 b_1 = 29	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
17·48	1·00472	10	1·00254	1·00259	+ 0·00005
24·85	1·00708	20	1·00544	1·00552	+ 0·00008
30·84	1·00912	30	1·00877	1·00882	+ 0·00005
42·915	1·01357	40	1·01245	1·01244	— 0·00001
52·15	1·01737	50	1·01646	1·01642	— 0·00004
65·03	1·02310	60	1·02080	1·02073	— 0·00007
81·94	1·03137	70	1·02548	1·02540	— 0·00008
		80	1·03040	1·03040	0·00000
		90	1·03535	1·03532	— 0·00003
		100		1·04144	

a = 0·0002424, b = 0·000001720 } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000414; „ 100 = 0·000586

Temperatur des Dichtemaximums: = — 70·4°

Dichte bei 17·5°: = 1·1129.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
16.	p_1 = 100 p_2 = 50	n = 132		μ = 0·131 b_1 = 7·3	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
14·555	1·00414	10	1·00281	1·00276	— 0·00005
20·80	1·00590	20	1·00573	1·00569	— 0·00004
27·95	1·00817	30	1·00880	1·00875	— 0·00005
41·58	1·01248	40	1·01196	1·01203	+ 0·00007

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
55·58°	1·06734	50	1·01530	1·01533	+ 0·00003
60·90	1·01917	60	1·01878	1·01886	+ 0·00008
73·60	1·01249	70	1·02248	1·02251	+ 0·00003
85·14	1·02846	80	1·02633	1·02633	0·00000
93·75	1·03190	90	1·03040	1·03030	— 0·00010
		100	1·03449	1·03442	— 0·00007

$a = 0·0002690$, $b = 0·000000752$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000344; „ 100 = 0·000419

Temperatur des Dichtemaximums: = — 178°. Dichte bei 17·5°: = 1·2258.

$ZnSO_4 . 7\,aq.$

17. $p_1 = 4·166$, $p_2 = 4$ $n = 287$ $\mu = 6·876$, $b_1 = 382$

0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
11·03	1·00067	10	1·00053	1·00054	+ 0·00001
20·03	1·00226	20	1·00215	1·00215	0·00000
32·62	1·00585	30	1·00492	1·00482	— 0·00010
48·59	1·01214	40	1·00860	1·00854	— 0·00006
59·10	1·01742	50	1·01281	1·01272	— 0·00009
71·12	1·02440	60	1·01800	1·01793	— 0·00007
81·29	1·03110	70	1·02360	1·02355	— 0·00005
		80	1·03020	1·03020	0·00000
		90		1·03766	
		100		1·04595	

$a = 0·0000495$, $b = 0·000004100$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0·0000015$, $b = 0·000005300$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000459; „ 100 = 0·000869

Temperatur des Dichtemaximums: = — 0·56°. Dichte bei 15·6°: = 1·0226.

18. $p_1 = 11·111$, $p_2 = 10$ $n = 287$ $\mu = 2·574$, $b_1 = 143$

0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
11·03	1·00118	10	1·00103	1·00101	— 0·00002
20·03	1·00325	20	1·00326	1·00329	+ 0·00003
32·63	1·00705	30	1·00610	1·00609	— 0·00001
48·50	1·01361	40	1·00976	1·00976	— 0·00000
59·10	1·01860	50	1·01408	1·01400	— 0·00008
71·12	1·02533	60	1·01902	1·01895	— 0·00007
80·25	1·03112	70	1·02461	1·02461	0·00000
81·29	1·03186	80	1·03103	1·03104	+ 0·00001
		90		1·03810	
		100		1·04593	

$a = 0·0001006$, $b = 0·000003587$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0·0000818$, $b = 0·000004050$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000459; „ 100 = 0·000818

Temperatur des Dichtemaximums: = — 10°. Dichte bei 13·2: = 1·0600.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
19.	$p_1 = 25$ $p_2 = 20$	$n = 287$		$\mu = 1{\cdot}098$ $b_1 = 61$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
11·03	1·00203	10	1·00178	1·00185	+ 0·00007
20·03	1·00441	20	1·00438	1·00438	0·00000
32·62	1·00863	30	1·00763	1·00759	— 0·00004
48·50	1·01529	40	1·01148	1·01148	0·00000
59·10	1·02055	50	1·01590	1·01591	+ 0·00001
71·12	1·02722	60	1·02100	1·02097	— 0·00003
81·29	1·03370	70	1·02662	1·02666	+ 0·00004
		80	1·03290	1·03297	+ 0·00007
		90		1·03990	
		100		1·04747	

$a = 0{\cdot}0001619$, $b = 0{\cdot}000003128$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}000151$, $b = 0{\cdot}0000340$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000474; „ 100 = 0·000787

Temperatur des Dichtemaximums: = — 22·2°

Dichte bei 16·3°: = 1·1235.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
20.	$p_1 = 42{\cdot}857$ $p_2 = 30$	$n = 287$		$\mu = 0{\cdot}63$ $b_1 = 35$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
18·87	1·00498	10	1·00258	1·00249	— 0·00009
34·46	1·01057	20	1·00550	1·00548	— 0·00002
52·70	1·018331	30	1·00890	1·00897	+ 0·00007
70·31	1·02808	40	1·01291	1·01296	+ 0·00005
83·92	1·03649	50	1·01750	1·01745	— 0·00005
62·32		60	1·02251	1·02244	— 0·00007
		70	1·02785	1·02793	+ 0·00008
		80	1·03390	1·03392	+ 0·00002
		90		1·04070	
		100		1·04782	

$a = 0{\cdot}0002240$, $b = 0{\cdot}0000025$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000474; „ 100 = 0·000724

Temperatur des Dichtemaximums: = — 44·8°

Dichte bei 14·2°: = 1·1951.

$NaNO_3$.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
21.	$p_1 = 4{\cdot}166$ $p_2 = 4$	$n = 85$		$\mu = 0{\cdot}906$ $b_1 = 113{\cdot}3$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·145	1·00278	10	1·00150	1·00149	— 0·00001
32·75	1·00795	20	1·00379	1·00378	— 0·00001
48·4	1·01478	30	1·00690	1·00690	0·00000
68·31	1·02553	40	1·01080	1·01084	+ 0·00004

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
73·33°	1·02871	50	1·01546	1·01534	— 0·00012
81·905	1·03420	60	1·02066	1·02051	— 0·00015
		70	1·02652	1·02656	+ 0·00004
		80	1·03298	1·03298	0·00000
		90	1·04026	1·04028	+ 0·00002
		100		1·04828	

$a = 0·0001304$, $b = 0·000003524$ } für Temperaturen oberhalb 40°
$a = 0·0001080$, $b = 0·000004075$ } für Temperaturen unterhalb 40°
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000482; „ 100 = 0·000835
Temperatur des Dichtemaximums: = — 13°
Dichte bei 17·8°: = 1·0276.

22. $p_1 = 11·111$, $p_2 = 10$ $n = 85$ $\mu = 0·765$, $b_1 = 42·5$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
13·29	1·00376	10	1·00265	1·00282	+ 0·00017
31·15	1·01069	20	1·00610	1·00618	+ 0·00008
48·20	1·01867	30	1·01012	1·01008	— 0·00004
58·18	1·02411	40	1·01478	1·01452	— 0·00026
63·86	1·02742	50	1·01958	1·01952	— 0·00006
76·90	1·03547	60	1·02510	1·02502	— 0·00008
		70	1·03124	1·03108	— 0·00016
		80	1·03762	1·03768	+ 0·00006
		90	1·04458	1·04482	+ 0·00024
		100		1·05250	

$a = 0·000255$, $b = 0·0000027$ } für alle Temperaturen
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000525; „ 100 = 0·000795
Temperatur des Dichtemaximums: = — 47·2°
Dichte bei 13·9°: = 1·0704.

23. $p_1 = 25$, $p_2 = 20$ $n = 85$ $\mu = 0·468$, $b_1 = 26·1$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·415	1·00692	10	1·00409	1·00412	+ 0·00003
32·75	1·01487	20	1·00852	1·00860	+ 0·00008
48·40	1·02343	30	1·01338	1·01346	+ 0·00008
68·31	1·03555	40	1·01870	1·01869	— 0·00001
81·905	1·04465	50	1·02435	1·02430	— 0·00005
		60	1·03040	1·03028	— 0·00012
		70	1·03660	1·03662	+ 0·00002
		80	1·04334	1·04331	— 0·00003
		90		1·05043	
		100		1·05788	

$a = 0·0003933$, $b = 0·000001855$ } für alle Temperaturen
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000578; „ 100 = 0·000764
Temperatur des Dichtemaximums: = — 106. Dichte bei 12°: = 1·1441.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
24.	$p_1 = 66{\cdot}666$ $p_2 = 40$		$n = 85$	$\mu = 0{\cdot}127$ $b_1 = 7{\cdot}08$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
17·88	1·00912	10	1·00508	1·00520	+ 0·00012
20·89	1·01064	20	1·01020	1·01022	+ 0·00002
36·22	1·01989	30	1·01600	1·01597	— 0·00003
48·98	1·02862	40	1·02200	1·02196	— 0·00004
66·58	1·03840	50	1·02802	1·02795	— 0·00007
76·51	1·04494	60	1·03420	1·03414	— 0·00006
		70	1·04060	1·04053	— 0·00007
		80	1·04720	1·04712	— 0·00008
		90		1·05391	
		100		1·06090	

$a = 0{\cdot}000509$, $b = 0{\cdot}000001$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000609; „ 100 = 0·000709

$Pb(NO_3)_2$.

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
25.	$p_1 = 4{\cdot}166$ $p_2 = 4$		$n = 331$	$\mu = 7{\cdot}952$ $b_1 = 441{\cdot}8$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
14·75	1·00133	10	1·00065	1·00067	+ 0·00002
17·55	1·00192	20	1·00246	1·00246	0·00000
35·86	1·00730	30	1·00533	1·00524	— 0·00009
57·82	1·01721	40	1·00902	1·00904	+ 0·00002
74·65	1·02668	50	1·01350	1·01354	+ 0·00004
85·11	1·03352	60	1·01836	1·01834	— 0·00002
		70	1·02392	1·02385	— 0·00007
		80	1·03012	1·03004	— 0·00008
		90		1·03673	
		100		1·04453	

$a = 0{\cdot}0000963$, $b = 0{\cdot}00000349$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}000020$, $b = 0{\cdot}00000515$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000445; „ 100 = 0·000794

Temperatur des Dichtemaximums: = — 1·9°

Dichte bei 13·3°: = 1·0349.

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
26.	$p_1 = 11{\cdot}111$ $p_2 = 10$		$n = 331$	$\mu = 2{\cdot}979$ $b_1 = 165{\cdot}5$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
9·16	1·00130	10	1·00142	1·00144	+ 0·00002
17·88	1·00307	20	1·00364	1·00370	+ 0·00006
20·89	1·00391	30	1·00884	1·00678	— 0·00006
36·22	1·00917	40	1·01065	1·01068	+ 0·00003

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
73·33°	1·02871	50	1·01546	1·01534	— 0·00012
81·905	1·03420	60	1·02066	1·02051	— 0·00015
		70	1·02652	1·02656	+ 0·00004
		80	1·03298	1·03298	0·00000
		90	1·04026	1·04028	+ 0·00002
		100		1·04828	

$a = 0·0001304$, $b = 0·000003524$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0·0001080$, $b = 0·000004075$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000482; „ 100 = 0·000835

Temperatur des Dichtemaximums: = — 13°

Dichte bei 17·8°: = 1·0276.

22. $p_1 = 11·111$, $p_2 = 10$ $n = 85$ $\mu = 0·765$, $b_1 = 42·5$

0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
13·29	1·00376	10	1·00265	1·00282	+ 0·00017
31·15	1·01069	20	1·00610	1·00618	+ 0·00008
48·20	1·01867	30	1·01012	1·01008	— 0·00004
58·18	1·02411	40	1·01478	1·01452	— 0·00026
63·86	1·02742	50	1·01958	1·01952	— 0·00006
76·90	1·03547	60	1·02510	1·02502	— 0·00008
		70	1·03124	1·03108	— 0·00016
		80	1·03762	1·03768	+ 0·00006
		90	1·04458	1·04482	+ 0·00024
		100		1·05250	

$a = 0·000255$, $b = 0·0000027$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000525; „ 100 = 0·000795

Temperatur des Dichtemaximums: = — 47·2°

Dichte bei 13·9°: = 1·0704.

23. $p_1 = 25$, $p_2 = 20$ $n = 85$ $\mu = 0·468$, $b_1 = 26·1$

0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·415	1·00692	10	1·00409	1·00412	+ 0·00003
32·75	1·01487	20	1·00852	1·00860	+ 0·00008
48·40	1·02343	30	1·01338	1·01346	+ 0·00008
68·31	1·03555	40	1·01870	1·01869	— 0·00001
81·905	1·04465	50	1·02435	1·02430	— 0·00005
		60	1·03040	1·03028	— 0·00012
		70	1·03660	1·03662	+ 0·00002
		80	1·04334	1·04331	— 0·00003
		90		1·05043	
		100		1·05788	

$a = 0·0003933$, $b = 0·000001855$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000578; „ 100 = 0·000764

Temperatur des Dichtemaximums: = — 106. Dichte bei 12°: = 1·1441.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
24.	$p_1 = 66{\cdot}666$, $p_2 = 40$		$n = 85$	$\mu = 0{\cdot}127$, $b_1 = 7{\cdot}08$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
17·88	1·00912	10	1·00508	1·00520	+ 0·00012
20·89	1·01064	20	1·01020	1·01022	+ 0·00002
36·22	1·01989	30	1·01600	1·01597	— 0·00003
48·98	1·02862	40	1·02200	1·02196	— 0·00004
66·58	1·03840	50	1·02802	1·02795	— 0·00007
76·51	1·04494	60	1·03420	1·03414	— 0·00006
		70	1·04060	1·04053	— 0·00007
		80	1·04720	1·04712	— 0·00008
		90		1·05391	
		100		1·06090	

$a = 0{\cdot}000509$, $b = 0{\cdot}000001$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000609; „ 100 = 0·000709

$Pb(NO_3)_2$.

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
25.	$p_1 = 4{\cdot}166$, $p_2 = 4$		$n = 331$	$\mu = 7{\cdot}952$, $b_1 = 441{\cdot}8$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
14·75	1·00133	10	1·00065	1·00067	+ 0·00002
17·55	1·00192	20	1·00246	1·00246	0·00000
35·86	1·00730	30	1·00533	1·00524	— 0·00009
57·82	1·01721	40	1·00902	1·00904	+ 0·00002
74·65	1·02668	50	1·01350	1·01354	+ 0·00004
85·11	1·03352	60	1·01836	1·01834	— 0·00002
		70	1·02392	1·02385	— 0·00007
		80	1·03012	1·03004	— 0·00008
		90		1·03673	
		100		1·04453	

$a = 0{\cdot}0000963$, $b = 0{\cdot}00000349$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}000020$, $b = 0{\cdot}00000515$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000445; „ 100 = 0·000794

Temperatur des Dichtemaximums: = — 1·9°

Dichte bei 13·3°: = 1·0349.

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
26.	$p_1 = 11{\cdot}111$, $p_2 = 10$		$n = 331$	$\mu = 2{\cdot}979$, $b_1 = 165{\cdot}5$	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
9·16	1·00130	10	1·00142	1·00144	+ 0·00002
17·88	1·00307	20	1·00364	1·00370	+ 0·00006
20·89	1·00391	30	1·00884	1·00678	— 0·00006
36·22	1·00917	40	1·01065	1·01068	+ 0·00003

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
51·08	1·01568	50	1·01517	1·01525	+ 0·00008
66·58	1·02409	60	1·02026	1·02020	— 0·00006
76·51	1·03004	70	1·02600	1·02594	— 0·00006
		80	1·03230	1·03227	— 0·00003
		90		1·03918	
		100		1·04690	

$a = 0·000141$, $b = 0·00000328$ } für Temperaturen oberhalb 40°
$a = 0·000103$, $b = 0·0000041$ } für Temperaturen unterhalb 40°
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000469; „ 100 = 0·000797
Temperatur des Dichtemaximums: = — 12·5°. Dichte bei 16·2: = 1·0950.

27. $p_1 = 17·647$, $p_2 = 15$ $n = 331$ $\mu = 1·875$, $b_1 = 104·2$

0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
17·15	1·00346	10	1·00170	1·00170	+ 0·00000
26·62	1·00640	20	1·00427	1·00426	— 0·00001
39·88	1·01169	30	1·00765	1·00768	+ 0·00003
52·34	1·01752	40	1·01174	1·01180	+ 0·00006
73·14	1·02935	50	1·01650	1·01650	0·00000
		60	1·02172	1·02166	— 0·00006
		70	1·02750	1·02744	— 0·00006
		80	1·03380	1·03384	+ 0·00004
		90		1·04086	
		100		1·04850	

$a = 0·000175$, $b = 0·0000031$ } für Temperaturen oberhalb 40°
$a = 0·000127$, $b = 0·0000013$ } für Temperaturen unterhalb 40°
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000485; „ 100 = 0·000795
Temperatur des Dichtemaximums: = — 29·5°. Dichte bei 10·02°: = 1·1469.

28. $p_1 = 33·33$, $p_2 = 25$ $n = 331$ $\mu = 0·991$, $b_1 = 55·1$

0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
9·66	1·00239	10	1·00264	1·00270	— 0·00006
17·88	1·00502	20	1·00581	1·00593	+ 0·00012
20·89	1·00601	30	1·00967	1·00969	+ 0·00002
36·22	1·01231	40	1·01410	1·01402	— 0·00008
49·98	1·01944	50	1·01890	1·01887	— 0·00003
60·58	1·02817	60	1·02445	1·02450	+ 0·00005
70·51	1·03434	70	1·03021	1·03014	— 0·00007
		80	1·03660	1·03658	— 0·00002
		90			
		100			

$a = 0·0002438$, $b = 0·00002670$ } für alle Temperaturen
Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000510; „ 100 = 0·000777
Temperatur des Dichtemaximums: = — 45°. Dichte bei 15·3°: = 1·2650.

$Sr(NO_3)_2$.

29. $p_1 = 4·166$, $p_2 = 4$ $n = 211$ $\mu = 5·070$, $b_1 = 281·7$

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·08	1·00213	10	1·00108	1·00103	— 0·00005
26·49	1·00492	20	1·00298	1·00301	+ 0·00003
39·39	1·00957	30	1·00600	1·00594	— 0·00006
48·80	1·01365	40	1·00980	1·00984	+ 0·00004
59·90	1·01927	50	1·01415	1·01415	0·00000
70·77	1·02559	60	1·01930	1·01920	— 0·00010
82·32	1·03296	70	1·02497	1·02499	+ 0·00002
		80	1·03153	1·03152	— 0·00001
		90		1·03945	
		100		1·04750	

$a = 0·000098$, $b = 0·00000377$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0·000055$, $b = 0·000004775$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000475; „ 100 = 0·000852

Temperatur des Dichtemaximums: = — 6·1°

Dichte bei 22°: = 1·0307.

30. $p_1 = 8·695$, $p_2 = 8$ $n = 211$ $\mu = 2·426$, $b_1 = 134·8$

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
13·85	1·00248	10	1·00170	1·00167	— 0·00003
16·86	1·00326	20	1·00417	1·00420	+ 0·00003
33·41	1·00889	30	1·00750	1·00747	— 0·00003
46·23	1·01437	40	1·01160	1·01160	0·00000
61·84	1·02239	50	1·01619	1·01622	+ 0·00003
75·06	1·03097	60	1·02140	1·02153	+ 0·00013
		70	1·02750	1·02753	+ 0·00003
		80	1·03420	1·03421	+ 0·00001
		90		1·04158	
		100		1·04965	

$a = 0·0001525$, $b = 0·00000344$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0·000126$, $b = 0·0000041$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000496; „ 100 = 0·000840

Temperatur des Dichtemaximums: = — 15·3°

Dichte bei 22°: = 1·0602.

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
31.	p_1 = 17·647 p_2 = 15		n = 211	μ = 1·195 b_1 = 66·4	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
13·85	1·00405	10	1·00288	1·00290	+ 0·00002
16·86	1·00512	20	1·00635	1·00635	0·00000
33·41	1·01181	30	1·01040	1·01035	— 0·00005
46·23	1·01794	40	1·01485	1·01485	0·00000
61·84	1·02649	50	1·01986	1·01986	0·00000
75·06	1·03441	60	1·02535	1·02529	— 0·00006
		70	1·03130	1·03135	+ 0·00005
		80	1·03760	1·03759	— 0·00001
		90		1·04444	
		100		1·05179	

a = 0·0002766, b = 0·000002413 } für Temperaturen oberhalb 40°

a = 0·0002038, b = 0·000002685 } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000577; „ 100 = 0·000959

Temperatur des Dichtemaximums: = — 49·6°

Dichte bei 22°: = 1·1236.

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
32.	p_1 = 33·33 p_2 = 25		n = 211	μ = 0·633 b_1 = 35·2	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
13·85	1·00536	10	1·00380	1·00388	+ 0·00008
16·86	1·00675	20	1·00810	1·00812	+ 0·00002
33·41	1·01435	30	1·01273	1·01271	— 0·00002
46·23	1·02095	40	1·01764	1·01766	+ 0·00002
61·84	1·02980	50	1·02298	1·02294	— 0·00004
75·06	1·03782	60	1·02868	1·02860	— 0·00008
		70	1·03468	1·03460	— 0·00008
		80	1·04090	1·04094	+ 0·00004
		90		1·04764	
		100		1·05470	

a = 0·000371, b = 0·000001760 } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000547; „ 100 = 0·000723

Temperatur des Dichtemaximums: = — 106°

Dichte bei 22°: = 1·2241.

$MgSO_4$ 7 aq.

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
33.	p_1 = 3·945 p_2 = 3·796		n = 246	μ = 6·235 b_1 = 346·4	
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·50	1·00137	10	1·00055	1·00057	+ 0·00002
25·15	1·00399	20	1·00231	1·00230	— 0·00001
34·62	1·00689	30	1·00513	1·00515	+ 0·00002
52·48	1·01470	40	1·00865	1·00865	0·00000

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
62·75	1·01950	50	1·01288	1·01287	— 0·00001
74·77	1·02652	60	1·01781	1·01783	+ 0·00002
		70	1·02354	1·02359	+ 0·00005
		80	1·03015	1·03016	+ 0·00001
		90		1·03845	
		100		1·04561	

$a = 0{\cdot}0000591$, $b = 0{\cdot}00000397$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = -0{\cdot}0000015$, $b = +0{\cdot}000000585$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000456, „ 100 = 0·000153

Temperatur des Dichtemaximums: = + 0·13°

Dichte bei 22°: = 1·0172.

34. $p_1 = 11{\cdot}016$, $p_2 = 9{\cdot}915$ $n = 246$ $\mu = 2{\cdot}233$, $b_1 = 124{\cdot}1$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
15·50	1·00211	10	1·00121	1·00114	— 0·00007
25·15	1·00501	20	1·00312	1·00313	+ 0·00001
34·62	1·00765	30	1·00605	1·00600	— 0·00005
52·48	1·01497	40	1·00968	1·00972	+ 0·00004
62·75	1·02008	50	1·01382	1·01382	0·00000
74·77	1·02690	60	1·01867	1·01865	— 0·00002
85·38	1·03397	70	1·02410	1·02417	+ 0·00007
		80	1·03040	1·03040	0·00000
		90		1·03730	
		100		1·04490	

$a = 0{\cdot}0001037$, $b = 0{\cdot}000003453$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0{\cdot}0000708$, $b = 0{\cdot}00000431$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000449, „ 100 = 0·000794

Temperatur des Dichtemaximums: = — 8·2°

Dichte bei 19°: = 1·0483.

35. $p_1 = 24{\cdot}514$, $p_2 = 19{\cdot}688$ $n = 246$ $\mu = 1{\cdot}002$, $b_1 = 55{\cdot}7$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0 °	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·08	1·00312	10	1·00175	1·00172	— 0·00003
26·49	1·00612	20	1·00412	1·00412	0·00000
39·39	1·01075	30	1·00723	1·00719	— 0·00004
48·80	1·01460	40	1·01095	1·01095	0·00000

Beobachtete Werte		Mit Hilfe der Kurve erhaltene Werte			Differenz
Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	
59·90	1·01976	50	1·01503	1·01503	0·00000
70·77	1·02555	60	1·01980	1·01971	— 0·00009
82·28	1·03219	70	1·02506	1·02494	— 0·00012
		80	1·03074	1·03072	— 0·00002
		90		1·03785	
		100		1·04395	

$a = 0·000162$, $b = 0·000002775$ } für Temperaturen oberhalb 40°

$a = 0·000139$, $b = 0·00000335$ } für Temperaturen unterhalb 40°

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000439; „ 100 = 0·000717

Temperatur des Dichtemaximums: = — 20·7°

Dichte bei 20°: = 1·0989.

36. $p_1 = 41·719$, $p_2 = 29·438$ $n = 246$ $\mu = 0·588$, $b_1 = 32·7$

Temperatur	Volumina	Temperatur	Beob. Volumina	Ber. Volumina	Differenz
0°	1·00000	0°	1·00000	1·00000	0·00000
16·08	1·00390	10	1·00232	1·00230	— 0·00002
26·49	1·00709	20	1·00500	1·00505	+ 0·00005
39·39	1·01173	30	1·00828	1·00825	— 0·00003
48·80	1·01551	40	1·01190	1·01190	0·00000
59·90	1·02053	50	1·01598	1·01599	+ 0·00001
70·77	1·02594	60	1·02052	1·02052	0·00000
82·28	1·03231	70	1·02551	1·02552	+ 0·00001
		80	1·03097	1·03097	0·00000
		90		1·03685	
		100		1·04319	

$a = 0·0002079$, $b = 0·000000224$ } für alle Temperaturen

Wert des wahren Ausdehnungskoëffizienten { bei 50° = 0·000431; „ 100 = 0·000655

Temperatur des Dichtemaximums: = — 46·3°

Dichte bei 17°: = 1·1537.

In einer folgenden Mitteilung werden wir die Ergebnisse unserer andere Salze und sehr verdünnte Lösungen betreffenden Versuche veröffentlichen; wir werden die allgemeinen Schlüsse, die man aus diesen Forschungen sowohl in Hinsicht der Ausdehnung der Lösungen selbst, als auch mit Rücksicht auf die Theorie der Lösungen ziehen kann, in gleicher Weise auseinandersetzen.

Löwen, Oktober 1894.

Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. III.

(Mitteilung
aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

Bestimmung von Konstanten zur Siedepunktsmethode.

Von

E. Beckmann, G. Fuchs und **V. Gernhardt.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Bereits in früheren Abhandlungen wurde von E. Beckmann[1]) darauf hingewiesen, dass man bei jedem beliebigen Lösungsmittel beziehungsweise Mischungen von solchen, deren molekulare Erhöhungen (k) noch unbekannt sind, sich in Besitz der letzteren einfach dadurch setzen kann, dass man zunächst einen Siedeversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht m ausführt. Aus der Konzentration der Lösung in Gewichtsprozenten ($^0/_0$) und der beobachteten Erhöhung ($\varDelta$) ergiebt sich die molekulare Erhöhung nach der Formel $k = \frac{m.\varDelta}{^0/_0}$. Das Molekulargewicht m_1 der zu untersuchenden Substanz wird sodann im eigentlichen Versuch in bekannter Weise nach der Formel $m_1 = \frac{^0/_{01}.k}{\varDelta_1}$ ermittelt.

Die so gefundenen Konstanten sind natürlich nur dann richtig, wenn die Substanz mit dem als bekannt vorausgesetzten Molekulargewicht im Lösungsmittel wirklich in Einzelmoleküle zerfällt. Für die Beurteilung der Konstanten k ist es deshalb von hohem Wert, dass dieselben unabhängig von einem fremden Körper aus der latenten Verdampfungswärme (w) und der absoluten Siedetemperatur (T) des Lösungsmittels abgeleitet werden können.

Nach Arrhenius-Beckmann besteht die Beziehung $k = \frac{0{\cdot}0198.T^2}{w}$ oder $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{w}$. Die latente Verdampfungswärme kann nun im Siede-

[1]) Vergl. Diese Zeitschrift **6**, 463 (1890), wo aber für die zu untersuchende Substanz neues Lösungsmittel zu nehmen ist, weil ein schon in Lösung befindlicher Körper das Resultat fehlerhaft machen kann.

apparat ausser durch einen Siedeversuch mittels eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht auch aus der Änderung des Dampfdruckes mit der Siedetemperatur gefunden werden.

Der erste derartige Versuch wurde bei W. Nernst von M. Roloff[1]) mit der ersten Modifikation des Siedeapparates[2]) ausgeführt. Im Anschluss an die Clausiussche Formel $w = \frac{dp}{dT} \cdot T.(V - V_1)$, worin $V - V_1$ die Volumänderung beim Verdampfen bedeutet und V_1 gegen V vernachlässigt werden kann, ergiebt sich für die Verdampfungswärme

$$w = \frac{1{\cdot}98 \,.\, T^2 . \frac{dp}{dT}}{M.p}\text{ }^{3)}.$$

Weiterhin lässt sich die Grösse der latenten Verdampfungswärme beziehungsweise der molekularen Erhöhung annähernd schätzen aus der Troutonschen Regel, nach welcher die molekulare Verdampfungswärme der absoluten Siedetemperatur proportional ist, also $wM = T.\text{konst.}$ Nach den Untersuchungen von R. Schiff ist der Wert dieser Konstanten annähernd 20·6. Substituiert man in der obigen Formel $k = \frac{0{\cdot}0198\, T^2}{w}$ für w den Ausdruck $\frac{T}{M} \cdot 20{\cdot}6$, so ergiebt sich $k = 0{\cdot}00096\, T.M.$

Nach gefälliger privater Mitteilung des Herrn Prof. R. Schiff liefert diese Formel brauchbare Werte, wenn man von hydroxylhaltigen Substanzen absieht. Für die Alkohole der Fettreihe gilt nach Louguinine[4]) die Troutonsche Regel ebenfalls mit veränderter Konstanten.

In dem folgenden ist untersucht worden, ob die auf den angegebenen verschiedenen Wegen gewonnenen Konstanten eine Übereinstimmung zeigen, derzufolge dieselben für ihre Verwendung zu chemischen Zwecken ausreichend gesichert erscheinen. Das ist in der That allgemein der Fall. Die nach der Trouton-Schiffschen Formel berechneten Konstanten kommen allerdings nur als Schätzungswerte in Betracht. Eigentlich müsste bei der Bestimmung von der Verdampfungswärme nach dem Prinzip von Clausius das Molekulargewicht des Lösungsmittels erst durch eine Dampfdichtebestimmung nach Dumas ermittelt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass in den nacherwähnten Fällen das einfach chemische Molekulargewicht eingesetzt werden darf. Substanzen, deren Dampfdichten durch Association grössere Abweichungen

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 24 (1893).
[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. **4**, 544 (1889).
[3]) Nernst, Theoret. Chemie, S. 50 (1893).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Ref. 266 (1895) und Compt. rend. **119**, 645.

zeigen, z. B. Essigsäure, werden in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

Durch Vergleichung der auf verschiedenen Wegen gefundenen Konstanten ist man in der Lage, sich von den Abweichungen, welche durch die chemische Natur der verwendeten Substanzen beziehungsweise Lösungsmittel bedingt sind, in genügender Weise unabhängig zu machen.

Übereinstimmend mit den früheren Siedeversuchen hat sich ergeben, dass Stoffe, die OH bez. labiles H enthalten, bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen oder deren Substitutionsprodukten, welche nicht dem Wassertypus entsprechen, vielfach zu anomal hohen Werten führen. Bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen sind diese Körper mit * bezeichnet. Verwendet man dagegen als Lösungsmittel Äther, Ester, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, so werden stets die chemisch normalen Molekulargewichte erhalten. W. Nernst[1]) hat darauf hingewiesen, dass diese Substanzen durch eine grössere Dielektrizitäts-Konstante ausgezeichnet sind.

Bei den angestellten Versuchen ist auf chemische Reinheit der angewandten Körper das grösste Gewicht gelegt worden; wo Krystallisation und fraktionierte Destillation nicht zum Ziele führten, ist die Art der Reinigung besonders angegeben worden. Die Ausgangsmaterialien wurden bereits in grosser Reinheit von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, geliefert.

Früher ist schon ausführlich erörtert worden[2]), dass die Verdampfungswärmen und somit auch die molekularen Siedepunktserhöhungen mit dem Drucke und der Siedetemperatur veränderlich sind; die dadurch entstehenden Fehler sind aber beim Arbeiten unter gewöhnlichem Atmosphärendruck so geringfügig, dass dieselben für chemische Zwecke ausser acht gelassen werden können. In der Praxis ist es empfehlenswert, bei Benutzung eines neuen Lösungsmittels sich durch einen Vorversuch mit einem Stoff von bekanntem Molekulargewicht über die in Rechnung zu ziehende Konstante zu orientieren. Von der Aufstellung allgemeiner molekularer Siedepunktserhöhungen wegen der nicht vollständigen Konstanz derselben, wie Raoult[3]) meint, abzusehen, ist deshalb gefährlich, weil alsdann die Methode der Willkür überliefert wird und das durch die theoretische Grundlage erst gewonnene Vertrauen wieder verloren geht.

Die spezifischen Eigentümlichkeiten einer Substanz können leicht das Resultat fehlerhafter machen, als die erwähnte geringe Veränderlichkeit der Konstanten. Ob eine Kontrollsubstanz nicht ganz abweichende Einflüsse bethätigt, wird bei wissenschaftlichen Arbeiten vielfach um so

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 531 (1894) und **14**, 622 (1894).

[2]) E. Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 463 (1890).

[3]) Revue scientifique 1894.

fraglicher sein, als die Molekulargewichtsbestimmung allen weiteren Prüfungen vorauszugehen pflegt. Dies ist darin begründet, dass man meist nur über geringe Mengen einer neuen Substanz verfügt, so dass die Molekulargewichtsbestimmung, nach welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels der Körper unverändert zurückerhalten wird, vor der mit Substanzverlust verknüpften Analyse vorgenommen werden muss. Gerade zur ersten Orientierung über ein Reaktionsprodukt macht man von der Molekulargewichtsbestimmung Gebrauch, um für die Konstitutionsfrage den wichtigsten Anhalt zu haben.

Subjektive Fehler erscheinen bei den nachfolgenden Versuchen dadurch nach Möglichkeit ausgeglichen, dass die von V. Gernhardt zunächst ausgeführten Bestimmungen ein Jahr später mit anderem Material unabhäng von G. Fuchs kontrolliert wurden. Zur weiteren Kontrolle sind schliesslich noch aus den Versuchen von E. Beckmann[1]) die mittlern molekularen Siedepunktserhöhungen und latenten Verdampfungswärmen für grösste Verdünnung abgeleitet worden.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

G = g Lösungsmittel, g = g Substanz $\Big\}\ \frac{g}{G}\cdot 100 = \%$,

$t_2 - t_1$ = Siedepunktserhöhung,

w = latente Verdampfungswärme für 1 g.

$p_1 - p_2$ Druckdifferenz,

$t_1 - t_2$ Siedepunktserniedrigung,

$\frac{dp}{dT}$ Druckdifferenz für 1°,

m = Molekulargewicht der zugegebenen Substanz,

M = Molekulargewicht des Lösungsmittels.

Versuche von V. Gernhardt[2]).

I. Substitutionsprodukte von Kohlenwasserstoffen, die nicht dem Wassertypus angehören.

Äthylbromid, C_2H_5Br = 108·7.

Das Präparat wurde im Dunkeln längere Zeit über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen. Bei der Destillation ging es bei 737 mm Bar. gleichmässig zwischen 37·1° und 37·4° über.

[1]) Diese Zeitschr. 6, 437 (1890).

[2]) Die in einer bezüglichen Dissertation enthaltenen Versuchswerte sind hier neu berechnet und umgeordnet.

Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$. Mol.-Gew. 210. Bar. 737 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
20·7	0·2965	0·220	1·43	59·6
„	0·8225	0·610	3·97	59·7
„	1·3365	0·970	6·46	61·1
„	1·8245	1·310	8·81	61·7
„	2·3110	1·640	1·12	62·4

Bei grösster Verdünnung 59·0[1]).

Kampfer, $C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152. Bar. 736 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
18·7	0·3960	0·455	2·18	60·69
„	0·9630	1·130	5·15	57·74
„	1·5700	1·840	8·40	57·84
„	2·0375	2·390	10·90	57·77
„	2·5355	2·990	13·56	57·41

Bei grösster Verdünnung 57·0.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$. Mol.-Gew. 169. Bar. 737 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
20·2	0·380	0·290	1·88	73·86
„	0·8970	0·830	4·44	60·96
„	1·3960	1·280	6·91	61·52
„	1·9040	1·710	9·43	62·84
„	2·4915	2·200	12·33	63·86

Bei grösster Verdünnung 59·0.

Für grösste Verdünnung ergiebt sich die latente Verdampfungswärme
im Mittel = 58·33 Kal.
Die molekulare Erhöhung im Mittel = 33·00 Kal.

Beispiel für anomale Werte:

*Acetanilid, $C_6H_5.NH.(C_2H_3O) = 135$. Bar. 735 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
20·1	0·3130	0·320	1·57	69·99
„	0·8840	0·680	4·40	92·30
„	1·4865	0·880	7·40	111·99

Methyljodid, $CH_3J = 142$.

Das Präparat wurde bei Lichtabschluss über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und ging bei der Destillation bei 730 mm Bar. konstant bei 41·2° über.

Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 = 210$. Bar. 738 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
28·95	0·2675	0·175	0·92	49·42
„	0·5940	0·380	2·05	50·72
„	1·0400	0·680	3·59	49·64

[1]) Die Werte für grösste Verdünnung sind auf graphischem Wege abgeleitet: Diese Zeitschr. 6, 438 (1890).

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
28·95	1·4165	0·930	4·89	49·44
„	1·7750	1·220	6·13	47·24
„	2·4015	1·550	8·34	50·59

Bei grösster Verdünnung 49·0.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 737·5 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
28·08	0·5510	0·500	2·0	51·95
„	1·0875	1·055	3·87	47·65
„	1·5650	1·545	5·57	46·83
„	2·0000	1·965	7·12	47·06
„	2·5110	2·480	8·94	46·82

Bei grösster Verdünnung 48·0.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 737 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
30·53	0·4515	0·360	1·48	48·03
„	0·9775	0·780	3·20	47·93
„	1·3945	1·110	4·57	48·10
„	1·7415	1·370	5·70	48·61
„	2·1580	1·690	7·07	48·88
„	2·7145	2·110	8·89	49·22

Bei grösster Verdünnung 48·0.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 48·33.

Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 40·85.

*Benzoësäure, $C_6H_5.COOH = 122$. Bar. 737 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
30·0	0·5455	0·330	1·82	90·74
„	1·1925	0·680	3·98	96·29

Äthyljodid, $C_2H_5J = 156$.

Das Äthyljodid wurde im Dunkeln über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen. Es ging bei 735 mm Bar. konstant bei 71·3° über.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 = 210$. Bar. 731·5 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
25·0	0·2065	0·190	0·83	49·31
„	0·5440	0·510	2·18	48·26
„	1·1275	1·040	4·51	48·96
„	1·5820	1·430	6·33	49·97
„	2·1085	1·870	8·43	50·89
„	2·6175	2·280	10·47	51·84

Bei grösster Verdünnung 47.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 730·5 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
25·15	0·3200	0·425	1·27	46·61
„	0·8050	1·050	3·20	47·54

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
25·15	1·2890	1·670	5·13	47·91
„	1·7515	2·260	6·96	48·04
„	2·2670	2·900	9·01	48·46
	Bei grösster Verdünnung 47.			
	Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 733 mm.			
27·15	0·4100	0·440	1·51	48·64
„	1·0280	1·100	4·70	59·94
„	1·4770	1·570	5·44	48·01
„	1·8750	1·985	6·91	48·74
„	2·3690	2·470	8·73	49·58
„	2·9210	3·000	10·76	50·32
	Bei grösster Verdünnung 48.			
	Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 47·33.			
	Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 50·09.			
	*Acetanilid, $C_6H_5.NH.(C_2H_3O) = 135$. Bar. 733 mm.			
28·2	0·3125	0·345	1·08	54·97
„	0·6080	0·470	2·16	80·70
„	0·9225	0·670	3·27	85·71
„	1·5800	1·070	5·60	87·91

Äthylidenchlorid, $CH_3.CHCl_2 = 99$.

Das Präparat hatte längere Zeit im Dunkeln über entwässertem Kupfersulfat gestanden. Es ging bei 733 mm gleichmässig zwischen 56·5° und 57° über.

	Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 = 210$. Bar. 733 mm.			
17·93	0·2980	0·290	1·71	61·08
„	0·6300	0·620	3·62	60·48
„	0·9270	0·815	5·33	67·75
„	1·2985	1·280	7·47	60·45
„	1·6265	1·570	9·35	61·69
„	1·9420	1·850	11·17	62·54
	Bei grösster Verdünnung 60.			
	Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 732 mm.			
16·10	0·3345	0·420	2·078	70·87
„	0·6845	0·860	4·252	70·73
„	1·0625	1·340	6·599	70·49
„	1·3990	1·770	8·689	70·26
„	1·9930	2·540	12·379	69·76
„	2·4725	3·150	15·357	69·79
	Bei grösster Verdünnung 71.			

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 731·5 mm.				
16·62	0·3260	0·350	1·96	72·08
„	0·7430	0·780	4·47	73·77
„	1·1560	1·200	6·96	74·66
„	1·5145	1·540	9·11	76·15
„	1·9000	1·910	11·43	77·03

Bei grösster Verdünnung 71.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 67·33.

Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 32·31.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
*Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 732 mm.				
15·08	0·2520	0·240	1·671	124·07
„	0·8670	0·770	5·749	133·15
„	1·4160	1·210	9.390	138·37
„	2·0150	1·680	13·362	141·80

Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$.

Nach längerem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat ging das Äthylenchlorid bei der Destillation regelmässig zwischen 82·1° und 82·4° über bei 733 mm Bar.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H = 210$. Smp. 95°. Bar. 733 mm.				
16·88	0·3330	0·280	1·97	84·59
„	0·7420	0·650	4·40	81·38
„	1·2400	1·110	7·27	79·40
„	1·4825	1·330	8·77	79·28

Bei grösster Verdünnung 82.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 732 mm.				
18·5	0·3070	0·350	1·66	78·78
„	0·8985	1·030	4·86	78·37
„	1·4960	1·720	8·09	78·13
„	2·1485	2·430	11·61	79·36
„	2·7555	3·120	14·90	79·32
„	3·2450	3·700	17·54	78·74

Bei grösster Verdünnung 79.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 731 mm.				
16·12	0·4700	0·520	2·92	84·79
„	1·0085	1·130	6·26	82·76
„	1·3660	1·545	8·47	81·85
„	1·6325	1·840	10·13	82·25
„	1·9370	2·180	12·02	82·37
„	2·3175	2·600	14·38	82·63

Bei grösster Verdünnung 82.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 81·00.

Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 31·17.

G	g	t_2-t_1	%	w
*Anissäure, $C_6H_4(O.CH_3).COOH = 152$. Bar. 730 mm.				
18·33	0·4620	0·310	2·52	135·03
„	0·8520	0·560	4·65	137·92

Versuche in höherer Konzentration waren ausgeschlossen, weil die nächste zugegebene Substanzmenge sich nicht mehr löste.

G	g	t_2-t_1	%	w
*Benzoësäure, $C_6H_5.COOH = 122$. Bar. 730 mm.				
16·02	0·3960	0·420	2·47	126·70
„	0·9150	0·900	5·71	131·30
„	1·4300	1·340	8·93	136·95
*Acetanilid, $C_6H_5.NH.(C_2H_3O) = 135$. Bar. 730 mm.				
16·35	0·3000	0·400	1·83	85·55
„	0·6345	0·775	3·88	93·62
„	0·9185	1·050	5·62	100·09
„	1·3455	1·400	8·23	109·83
„	1·7600	1·700	10·76	118·36

Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2 = 187·4$.

Das Äthylenbromid wurde längere Zeit bei Lichtabschluss über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen. Es destillierte bei einem Druck von 730 mm konstant bei 129·5° über.

G	g	t_2-t_1	%	w
Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 = 210$. Bar. 725·5 mm.				
26·75	0·3695	0·440	1·38	48·39
„	0·8875	1·050	3·32	48·79
„	1·3990	1·640	5·23	49·20
„	2·0410	2·360	7·63	49·88
„	2·6300	3·000	9.83	50·56
„	3·1860	3·600	11·91	51·04
„	3·7460	4·215	14·00	51·25
Bei grösster Verdünnung 49.				
Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 724 mm.				
29·75	0·5720	0·740	1·92	55·31
„	1·1210	1·435	3·77	56·00
„	1·5290	1·955	5·14	56·04
„	2·0890	2·650	7·02	56·47
„	2·6245	3·300	8·82	56·97
„	3·1605	3·960	10·62	57·14
Bei grösster Verdünnung 55.				
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 726 mm.				
30·75	0·3750	0·470	1·22	49·77
„	0·9630	1·160	3·13	51·73

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
30·75	1·5455	1·890	5·03	51·02
„	2·1785	2·680	7·08	50·65

Höhere Konzentrationen waren nicht zulässig, weil bei der nächsten zugegebenen Substanzmenge sich die Flüssigkeit unter Bromabscheidung tiefblau färbte.

Phenylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_6H_5 = 198$. Bar. 726·5 mm.

32·6	0·4255	0·440	1·31	48·72
„	1·1165	1·140	3·42	49·09
„	1·7365	1·760	5·33	49·56
„	2·2510	2·255	6·90	50·07
„	2·6700	2·670	8·19	50·20
„	3·0615	3·055	9·39	50·30
„	3·3935	3·380	10·41	50·40

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 51·00.
Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 63·53.

II. Alkohole.

Normalpropylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-OH = 60$.

Reinstes Präparat über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und destilliert. Das Destillat ging konstant bei 95·5° und einem Druck von 738 mm Bar. über.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H = 210$. Bar. 732 mm.

12·55	0·1575	0·100	1·25	161·66
„	0·4040	0·260	3·22	160·16
„	0·6810	0·400	5·43	175·56
„	0·9560	0·550	7·62	179·17
„	1·3550	0·740	10·79	188·57
„	1·7465	0·920	13·91	195·54

Bei grösster Verdünnung 165.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 729·5 mm.

13·1	0·3610	0·260	2·76	189·67
„	0·6120	0·450	4·67	185·42
„	0·9320	0·660	7·11	192·48
„	1·2180	0·850	9·30	195·49
„	1·5345	1·090	11·71	191·95
„	2·0745	1·420	15·83	198·24

Bei grösster Verdünnung 181.

Para-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2 = 138$. Bar. 730 mm.

11·09	0·2280	0·220	2·06	184·28
„	0·4950	0·490	4·46	179·12
„	0·7170	0·690	6·47	184·54

G	g	t_2-t_1	%	w
11·09	0·9900	0·930	8·93	188·98
„	1·2250	1·220	11·05	170·72
„	1·4715	1·390	13·27	187·88

Bei grösster Verdünnung 175.

*Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 731 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
12·6	0·3100	0·305	2·46	179·55
„	0·6225	0·625	4·94	175·95
„	0·9075	0·905	7·20	177·10
„	1·1380	1·105	8·83	177·87
„	1·3300	1·315	10·56	178·77
„	1·6675	1·860	13·23	158·34

Bei grösster Verdünnung 175.

*Anissäure, $C_6H_4(O.CH_3)COOH = 152$. Bar. 729 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
11·51	0·2850	0·270	2·48	164·11
„	0·5505	0·500	4·78	170·81
„	0·7860	0·710	6·83	171·88
„	1·0925	0·970	9·49	174·81
„	1·3970	1·220	11·74	171·94
„	1·6830	1·450	14·62	180·15

Bei grösster Verdünnung 168.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 171·33.
Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 14·68.

Isobutylalkohol, $(CH_3)_2-CH-CH_2.OH = 74$.

Der Isobutylalkohol wurde längere Zeit über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und dann destilliert. Das Destillat ging bei 741 mm Bar. konstant bei 107° über.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 = 210$. Bar. 743 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
11·99	0·1860	0·150	1·55	142·12
„	0·4280	0·340	3·57	144·40
„	0·6775	0·540	5·65	143·89
„	0·8220	0·630	6·86	149·75

Bei grösster Verdünnung 140.

G	g	t_2-t_1	%	w
12·45	0·1805	0·140	1·45	142·35
„	0·5085	0·390	4·08	143·87
„	0·7745	0·570	6·22	150·07
„	1·0005	0·690	8·04	160·24
„	1·2600	0·900	10·12	154·64

Bei grösster Verdünnung 140.

*Alizarin, $C_{14}H_8O_4 = 240$. Bar. 743 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
12·4	0·1400	0·100	1·13	135·98

Weiter fand keine Lösung mehr statt.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
	*Menthol, $C_{10}H_{20}O = 156$. Bar. 737 mm.			
14·0	0·2490	0·240	1·78	137·30
„	0·5405	0·500	3·86	142·92
„	0·9285	0·850	6·63	144·40
„	1·3105	1·180	9·36	146·85
„	1·7855	1·560	12·75	151·31

Bei grösster Verdünnung 139.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 139·00.

Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 20·78.

III. Äther und Ester.

Methylal = Methylendimethyläther, $CH_2(OCH_3)_2 = 76$.

Das Methylal war von so vorzüglicher Reinheit, dass es nach dem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat konstant bei 41° und Bar. 734 überdestillierte.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 735 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
11·5	0·1695	0·200	1·47	95·35
„	0·3610	0·420	3·14	97·49
„	0·6215	0·710	5·40	98·67
„	0·7620	0·875	6·63	98·30
„	0·9320	1·090	8·10	96·41
„	1·0650	1·210	9·26	99·28

Bei grösster Verdünnung 95.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 = 210$. Bar. 735 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
14·7	0·1580	0·100	1·07	100·47
„	0·4430	0·280	3·01	100·94
„	0·6345	0·410	4·32	98·94
„	0·9035	0·580	6·15	99·57
„	1·0025	0·650	6·82	98·52
„	1·3580	0·850	9·24	102·08

Bei grösster Verdünnung 100.

Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$. Bar. 734 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
14·9	0·3170	0·340	2·13	96·51
„	0·5320	0·560	3·57	98·21
„	0·7675	0·800	5·15	99·17
„	0·8640	0·900	5·80	99·28
„	1·0080	1·045	6·77	99·81

Bei grösster Verdünnung 96.

*Menthol, $C_{10}H_{20}O = 156$. Bar. 734 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
14·05	0·4020	0·370	2·86	97·71
„	0·6080	0·555	4·33	98·62

G	g	t_2-t_1	%	w
14·05	0·9350	0·840	6·65	100·05
„	0·9905	0·892	7·05	99·91
„	1·1690	1·040	8·32	101·12
„	1·2225	1·080	8·70	101·83

Bei grösster Verdünnung 96.

*Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 738·5 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
13·25	0·1070	0·130	0·81	100·71
„	0·4525	0·550	3·41	100·21
„	0·7725	0·950	5·83	99·19
„	1·2005	1·475	9·06	92·28
„	1·4800	1·815	11·16	99·38
„	1·8335	2·240	13·80	99·58

Bei grösster Verdünnung 100.

*Formanilid, $C_6H_5.NH.(NHO) = 121$. Bar. 738 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
13·2	0·2560	0·285	1·94	110·93
„	0·4570	0·495	3·46	113·91
„	0·8315	0·775	6·30	132·47
„	0·9365	0·955	7·09	120·99
„	1·0645	1·065	8·06	123·34
„	1·3385	1·285	10·14	128·60

Bei grösster Verdünnung 104.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 98·50.
Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 20·02.

Äthylformiat, $CHO.OC_2H_5 = 74$.

Das Äthylformiat wurde von der Kahlbaumschen Fabrik in so vorzüglicher Reinheit geliefert, dass eine weitere Reinigung, wie R. Schiff vorschlägt (Lieb. Ann. **234**, 342. 1886), überflüssig schien. Das ganze Quantum ging bis zu den letzten Tropfen zwischen 53° und 54° über, und zwar so, dass bei 53° und 731 mm etwa ³/₄ der Gesamtmenge konstant überdestillierte. Diese Fraktion wurde zu den nachstehenden Untersuchungen genommen.

Benzil, $C_6H_5-OO-CO-C_6H_5 = 210$. Bar. 731 mm.

G	g	t_2-t_1	%	w
12·7	0·2085	0·180	1·64	92·16
„	0·4520	0·410	3·58	88·34
„	0·6955	0·590	5·48	94·00
„	0·8835	0·740	6·96	95·20
„	1.1630	0·940	9·66	98·63
„	1·4465	1·160	11·39	99·38

Bei grösster Verdünnung 90.

G	g	$t_2 - t_2$	%	w
Phenylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_6H_5 = 198$. Bar. 730 mm.				
13·2	0·3540	0·290	2·68	99·21
„	0·6705	0·540	5·08	100·99
„	0·9710	0·760	7·36	103·96
„	1·2400	0·965	9·39	104·46
„	1·5240	1·170	11·55	105·97
„	1·8170	1·370	13·76	107·82
Bei grösster Verdünnung 96.				
Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 733 mm.				
12·18	0·3245	0·400	2·66	92·99
„	0·5670	0·650	4·66	100·25
„	0·8585	0·955	7·05	103·23
„	1·1615	1·250	9·54	106·65
„	1·4445	1·550	11·86	107·00
Bei grösster Verdünnung 95.				
*Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 732·5 mm.				
13·15	0·2745	0·350	2·09	104·04
„	0·5240	0·680	3·98	101·97
„	0·7900	1·020	6·01	102·65
„	1·0370	1·320	7·89	104·14
„	1·3630	1·710	10·37	105·65
Bei grösster Verdünnung 97.				

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 94·50.
Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 22·49.

Methylacetat, $CH_3.C.O.O.CH_3 = 74$.

Das Methylacetat wurde dargestellt durch Destillation eines Gemisches von Methylalkohol und Schwefelsäure über essigsaurem Natron. Da bei dieser Darstellungsweise das Destillat unmöglich wasser- und besonders alkoholfrei erhalten werden konnte, wurde dasselbe längere Zeit mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Das letztere war im reichlichen Überschuss vorhanden. Darauf wurde mit der genügenden Menge Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Wasser mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat wurde destilliert. Das Präparat ging vollständig zwischen 55° und 56° über. Beinahe $^3/_4$ der Gesamtmenge destillierte konstant bei 55·5° bei 726 mm. Diese Fraktion wurde zu nachstehenden Bestimmungen angewendet.

G	g	$t_2 - t_2$	%	w
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 728 mm.				
13·88	0·6105	0·520	4·40	108·06
„	1·1970	0·990	8·62	111·20

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
13·88	1·6420	1·350	11·83	111·91
„	2·1515	1·740	15·50	113·76
„	2·7040	2·140	19·48	116·25
„	3·2150	2·520	23·16	117·04

Bei grösster Verdünnung 105.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 = 210$. Bar. 726 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
13·45	0·3440	0·240	2·56	109·63
„	0·6765	0·470	5·03	109·99
„	0·9995	0·680	7·43	112·30
„	1·3295	0·880	9·88	115·39
„	1·7015	1·200	12·65	108·34
„	1·9635	1·265	14·60	119·08

Bei grösster Verdünnung 106.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 722 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
13·0	0·2890	0·290	2·22	108·70
„	0·6245	0·610	4·80	111·73
„	0·9355	0·910	7·20	112·34
„	1·1705	1·120	9·00	114·10
„	1·5045	1·430	11·57	114·88
„	1·8955	1·770	14·58	116·96

Bei grösster Verdünnung 107.

Phenylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_6H_5 = 198$. Bar. 723·5.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
11·75	0·2765	0·240	2·35	106·73
„	0·6480	0·540	5·51	111·22
„	0·9345	0·775	7·95	111·81
„	1·3240	1·070	11·27	114·81
„	1·6590	1·255	14·11	122·55

Bei grösster Verdünnung 106.

*Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 723 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
12·5	0·2190	0·310	1·75	99·87
„	0·4595	0·640	3·68	101·72
„	0·7440	0·970	5·95	108·51
„	1·0480	1·430	8·38	103·67
„	1·3865	1·870	11·09	104·91

Bei grösster Verdünnung 100.

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 104·80.

Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 20·59.

Äthylacetat, $CH_3.CO.O.C_2H_5 = 88$.

Eine Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. R. Schiff regte zu einer Neubestimmung der Verdampfungswärme des Äthylacetats an.

Herr Dr. A. Bannow von der Firma C. A. F. Kahlbaum hatte die Freundlichkeit, ein Präparat in gleicher Weise wie das frühere an Herrn Prof. R. Schiff gelieferte herzustellen. Bei der Destillation ergab sich der konstante Siedepunkt 75·5° bei 742·5 mm Bar.

Ferner behandelte ich eine grössere Menge gewöhnlichen Äthylacetats am Rückflusskühler längere Zeit mit einer ausgiebigen Menge Acetylchlorid. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt und mit Wasser mehrfach gewaschen. Nachdem nun das Präparat — unter wiederholtem Wechsel des Trockenmittels — längere Zeit (15—18 Tage) über entwässertem Kupfersulfat gestanden hatte, wurde destilliert. Das ganze Quantum ging konstant mit 74·5° über bei einem Druck von 742 mm.

R. Schiff hat mit einem Äthylacetat seine Bestimmungen angestellt, das auf metallisches Natrium ohne Einwirkung war (Lieb. Ann. **220**, 107. 1883). Nach den neuerdings angestellten Versuchen scheint auch das reinste Äthylacetat mit metallischem Natrium unter Bildung von Natracetessigester zu reagieren.

G	g	t_2-t_1	%	w
Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		Bar. 735 mm.	Sdp. d. Äthylacetats 74·5°.	
13·6	0·2205	0·355	1·62	91·24
„	0·3890	0·600	2·86	89·93
„	0·5730	0·873	4·21	90·99
„	0·8230	1·270	6·05	89·88
„	0·9340	1·420	6·87	91·28
„	1·1290	1·700	8·30	92·12
„	1·3510	2·000	9·93	93·68
„	1·6335	2·380	12·01	95·21
„	1·8740	2·700	13·78	96·39
		Bei grösster Verdünnung 90.		
14·77	0·2525	0·340	1·71	95·44
„	0·5400	0·740	3·66	93·86
„	0·9190	1·245	6·22	94·81
„	1·1575	1·580	7·84	94·16
„	1·3310	1·810	9·01	94.47
„	1·6425	2·180	11·12	96·80
„	2·0485	2·670	13·87	98·58
		Bei grösster Verdünnung 93.		
Kampfer, $C_{10}H_{16}O = 152$.		Bar. 738 mm.	Sdp. d. Äthylacetats 74·5°.	
15·9	0·1710	0·190	1·07	89·48
„	0·4220	0·453	2·64	92·60
„	0·5995	0·650	3·75	91·67

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·9	0·8325	0·890	5·21	93·01
„	1·3070	1·345	8·18	96·63
„	1·5620	1·600	9·78	97·12
„	1·7550	1·800	10·99	97·01
„	1·9930	2·050	12·84	99·52

Bei grösster Verdünnung 91.

Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 = 210$. Bar. 735 mm. Sdp. 74·5°.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
13·35	0·3725	0·340	2·79	94·37
„	0·6410	0·590	4·81	93·76
„	0·8945	0·830	6·70	92·84
„	1·2140	1·100	9·09	95·04
„	1·5300	1·350	11·46	97·63
„	1·9030	1·660	14·25	98·73

Bei grösster Verdünnung 92.

Sdp. 75·5°.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·62	0·2945	0·260	1·89	84·08
„	0·6585	0·580	4·22	84·16
„	0·9560	0·810	6·12	87·39
„	1·3245	1·090	8·48	89·99
„	1·5845	1·280	10·14	91·63
„	2·0335	1·600	13·02	94·12
„	2·5320	1·925	16·21	97·40

Bei grösster Verdünnung 80.

*Menthol, $C_{10}H_{20}O = 156$. Bar. 734·5 mm. Sdp. 74·5°.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
12·9	0·1740	0·250	1·35	83·60
„	0·3235	0·465	2·51	83·57
„	0·4570	0·640	3·54	85·63
„	0·7865	1·060	6·10	89·09
„	0·9665	1·275	7·49	90·95
„	1·3235	1·685	10·26	94·27
„	2·0525	2·150	15·91	114·56

Bei grösster Verdünnung 82.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
14·51	0·4750	0·610	3·27	82·99
„	0·6605	0·820	4·55	85·90
„	0·8755	1·035	6·03	90·19
„	1·2080	1·390	8·33	92·78
„	1·3995	1·610	9·64	92·70
„	1·5940	1·830	10·99	92·97
„	1·7785	2·020	12·26	93·96

Bei grösster Verdünnung 84.

*Benzoësäure, $C_6H_5.COOH = 122$. Bar. 725·5 mm. Sdp. 74·5°.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·6	0·3985	0·575	2·55	87·79
„	0·7950	1·110	5·10	90·96

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·6	1·0995	1·500	7·05	93·04
„	1·2190	1·650	7·81	93·70
„	1·6010	2·120	10·26	95·81
„	1·8380	2·400	11·78	97·17
„	2·1140	2·725	13·55	98·44
„	2·3010	2·940	14·75	99·32
„	2·4300	3·090	15·58	99·81
	Bei grösster Verdünnung 85.			
Sdp. 75·5°.				
13·38	0·2740	0·480	2·05	85·03
„	0·5965	1·010	4·46	87·92
„	0·8230	1·385	6·15	88·41
„	1·0300	1·700	7·70	90·18
„	1·2880	2·090	9·63	91·74
„	1·8890	2·900	14·12	96·94
	Bei grösster Verdünnung 82.			

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 87·00.
Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 27·92.

Statt der früher angenommenen latenten Verdampfungswärme = 92·68 Kal. nach Andrews würde nach den Bestimmungen von R. Schiff[1]) 83·07 Kal. zu setzen sein.

Durch die hier mitgeteilten Versuche, welche mit reinem Essigester angestellt wurden, ist die Verdampfungswärme = 87·00 Kal. gefunden worden, ein Wert, der dem Schiffschen in der That näher liegt, als der früher angenommene (vgl. übrigens die späteren Versuche).

Isoamylacetat, $C_2H_3O.OC_5H_{11} = 130$.

Das Isoamylacetat wurde durch Behandeln mit Acetylchlorid, Schütteln mit Natriumbikarbonatlösung, Auswaschung mit Wasser und sorgfältiges Trocknen zu einem solchen Grad von Reinheit gebracht, dass das ganze Quantum bei der Destillation bei einem Druck von 742·5 mm bei 142° konstant überging.

Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 = 210$. Bar. 742·5 mm.

14·54	0·2670	0·410	1·84	73·62
„	0·4940	0·745	3·40	74·87
„	0·7072	1·050	4·86	75·93
„	1·0060	1·430	6·92	79·39
„	1·2635	1·780	8·69	80·09
„	1·5170	2·100	10·43	81·48

[1]) Ann. d. Chemie **234**, 338 (1886).

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
14·54	1·8600	2·540	12·79	82·61
„	2·2388	2·980	15·40	84·78
	Bei grösster Verdünnung 72.			
Bar. 738 mm				
14·45	0·9260	1·420	6·41	74·05
„	1·3840	2·120	9·58	74·13
„	1·8715	2·730	13·01	75·79
„	2·1970	3·290	15·20	76·25
	Bei grösster Verdünnung 72.			

Benzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_5 = 182$. Bar. 742 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
14·04	0·1445	0·270	1·03	72·01
„	0·5295	0·960	3·77	74·33
„	0·8810	1·500	6·27	79·12
„	1·1647	2·000	8·29	78·46
„	1·3534	2·265	9·64	80·56
„	1·6022	2·660	11·41	81·19
„	1·9760	2·880	14·07	92·47
	Bei grösster Verdünnung 73.			

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 738·5 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
12·21	0·7270	1·720	5·95	70·52
„	1·0545	2·410	8·64	73·08
„	1·3140	2·920	10·76	75·12
„	1·5675	3·430	12·84	76·51
„	1·7720	3·860	14·51	76·63
	Bei grösster Verdünnung 67.			
13·09	0·2950	0·630	2·25	72·80
„	0·5585	1·170	4·27	74·40
„	0·7930	1·650	6·06	74·87
„	1·0045	2·060	7·67	75·90
„	1·2250	2·480	9·36	76·94
	Bei grösster Verdünnung 71.			

*Alizarin, $C_{14}H_8O_4 = 240$. Bar. 742 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
14·4	0·2514	0·335	1·75	74·98

*Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 738·5 mm.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
12·54	0·3015	0·860	2·40	77·13
„	0·7130	1·920	5·69	81·91
„	1·0180	2·690	8·12	83·43
„	1·4085	3·570	11·23	86·94
„	1·7135	4·260	13·66	88·62
	Bei grösster Verdünnung 73.			

Für grösste Verdünnung mittlere Verdampfungswärme 71·33.

Für grösste Verdünnung mittlere molekulare Erhöhung 48·30.

Versuche von G. Fuchs.

Zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärmen aus Änderungen des Drucks und der Siedetemperatur wurde im Anschluss an die Versuche von Nernst und Roloff der in nachstehender Fig. 1 abgebildete Apparat konstruiert. Derselbe besteht aus der zweiten Modifikation[1]) des Siedeapparates. Das Siederohr steht durch seinen seitlichen Tubus und die Rohrleitung *a* mit dem Ballon *B* in Verbindung, welcher als Druckregulator dient, ebenso der Dampfmantel durch die Rohrleitung *b*.

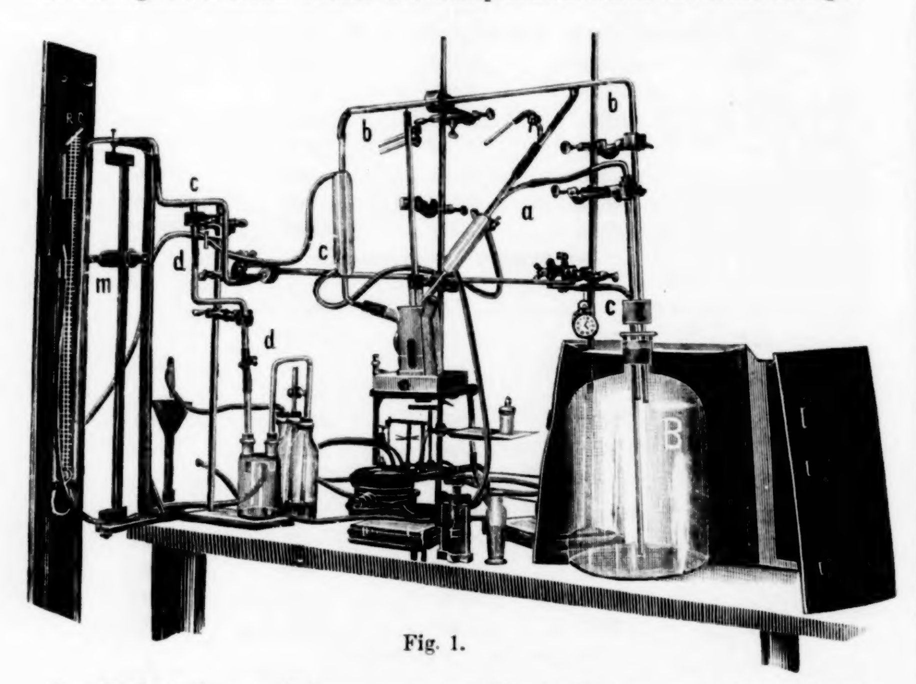


Fig. 1.

Der Ballon *B*, zum Schutz gegen strahlende Wärme von einem Mantel umgeben, kommuniziert weiterhin durch die Rohrleitung *c* mit einem Manometer. Von der Leitung *c* zweigt sich die Leitung *d* ab, welche durch Trockenflaschen zur Wasserluftpumpe führt. Die Dichtung der Verbindungsstellen ist hergestellt durch Gummischlauch[2]), welcher, um ihn ganz undurchlässig zu machen, mit Kautschuklösung bepinselt wurde. Zum Verschluss des Ballons wurde der Kork an der Pumpe mit geschmolzenem Paraffin vollgesogen und mit Quecksilber bedeckt. Da schon

---

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. **8**, 223 (1891) und **15**, 661 (1894).

[2]) In vorzüglicher Qualität von der Firma R. Leupold, Dresden-A., geliefert.

1 mm *Hg*-Druckdifferenz einer Temperaturdifferenz von nahezu $^4/_{100}$ ^{0} entspricht und die Temperaturablesungen des Siedeapparates bis auf 1000 tel ^{0} gemacht werden, so musste die Manometerablesung möglichst genau erfolgen. Um dies zu bewerkstelligen, wurden zunächst Doppelmanometer mit Mandelöl und verschiedenen anderen spez. leichten Flüssigkeiten in Anwendung gebracht. Die Adhäsion machte aber ein exaktes Ablesen unmöglich, so dass schliesslich zum Quecksilber zurückgegriffen wurde. Das Doppelmanometer wurde auf einer Millimeter-Glasskala von Hartmann in Potsdam befestigt. Dieselbe war so eingerichtet, dass der Nullpunkt in der Mitte lag und je 300 mm nach oben, welche mit +, und nach unten, welche mit — bezeichnet wurden, abgelesen werden konnten. Zum Ablesen diente ein Mikroskop mit Zehntel-Millimeter-Okularskala (Figur 3*t*). Dasselbe war an einem vertikalen Eisenstab mittels Trieb auf und ab bewegbar und lässt sich um *b* und b_1 horizontal

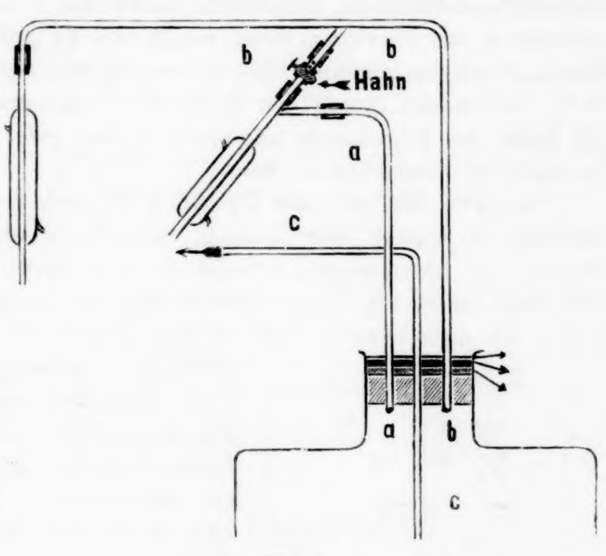


Fig. 2.

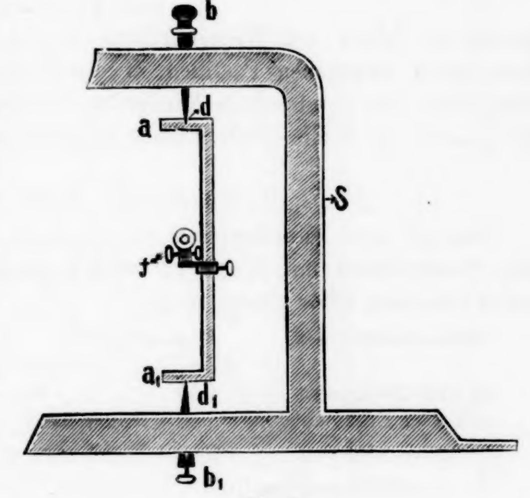


Fig. 3.

drehen. Zur genauen Einstellung liess sich das Mikroskop mittels Trieb vor- und rückwärts bewegen. Um das Ablesen des Quecksilberstandes in den Manometerschenkeln zu erleichtern, ruhten auf dem Quecksilberstande Schwimmer aus schwarzem Glas, welche mit *Hg* gefüllt, der Weite der Manometerröhren angepasst und in eine Spitze ausgezogen waren. Die Mitte des Okulars, durch den Teilstrich 5 gekennzeichnet, wurde auf die Spitze des Schwimmers eingestellt, so dass jeder parallaktische Ablesungsfehler ausgeschlossen war.

Um unter Minder- oder Überdruck Versuche mit Substanzzugabe ausführen zu können, war es nötig, ohne Druckänderung Substanz in das siedende Lösungsmittel einzuführen. Die hierzu verwendeten Glas- und Metallhähne, Fig. 2, mit Halbbohrung zur Aufnahme der Substanz, haben sich nicht bewährt, weil sie ohne gefettet zu sein nicht luftdicht schliessen. Endlich führte eine einfache Vorrichtung zum Ziel, welche aus Fig. 4 ersichtlich ist. Es wurden die beiden Rohrleitungen *a* und *b* durch ein eingeschaltetes *T*-Rohr verbunden und an die freie Verzweigung des *T*-Rohrs mittels Gummischlauchs ein Wägeröhrchen befestigt, welches die Substanzpastillen enthielt[1]). Unter Anwendung einer Stellschraube oder auch nur durch geeignetes Neigen des Wägeröhrchens liessen sich die einzelnen, der Reihe nach gewogenen Pastillen in das Siederohr überführen. Nach Herstellung des gewünschten Minderdruckes wurde die Verbindung mit der Pumpe durch eine Stellschraube abgeklemmt.

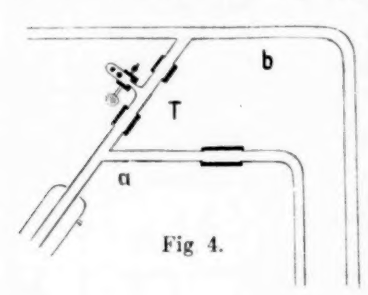


Fig. 4.

Probeversuch. Wasser.

Das prompte Funktionieren des Apparats ergiebt sich aus folgendem Probeversuch mit Wasser, welcher auch zur Veranschaulichung der Ablesungen Platz finden mag.

Barometerstand 742	Manometerstand links	Manometerstand rechts	Temperatur willkürl. Skala
vor dem Evakuieren	+ 0·15	+ 0·50	4·82°
nach dem Evakuieren	— 51·50	+ 52·35	0·75
Niveaudifferenz	103·5 mm	Temperaturdifferenz	4·07

Druckdifferenz pro Grad $\frac{dp}{dT}$ 25·43 mm.

Durch Einsetzen in die obenerwähnte Formel

[1]) Das Wägeröhrchen ist in Fig. 4 zu kurz gezeichnet.

ergiebt sich

$$w = \frac{RT^2 \cdot \frac{dp}{dT}}{pM}$$

$$w = \frac{1{\cdot}98\,(373)^2 .\ 25{\cdot}43}{742 \times 18} = 536{\cdot}82 \text{ g Kal.}$$

I. Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte, welche nicht dem Wassertypus $H—O—H$ angehören.

Benzol, C_6H_6. Mol.-Gew. 78. Sdp. 79° bei 742 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
27·30	1·180	23·13	95·819
21·35	0·930	22·95	95·070
22·25	0·970	22·93	94·986
29·05	1·280	22·76	94·282
22·10	0·970	22·78	94·367
23·90	1·050	22·76	94·282

Durchschnittsresultat 94·632. Molekulare Siedepunktserhöhung 25·265.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
17·00	0·1480	0·148	0·87	90·658
17·00	0·3730	0·278	2·19	91·014
17·00	0·5245	0·391	3·09	90·994
17·00	0·6845	0·506	4·03	91·762
		II.		
17·20	0·1907	0·140	1·11	91·322
17·20	0·3880	0·285	2·26	91·274

Durchschnittsresultat 91·171. Molekulare Siedepunktserhöhung 29·667.

Cymol, $C_{10}H_{14}$. Mol.-Gew. 134. Sdp. 173° bei 737 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
20·95	1·220	17·17	68·475
22·00	1·240	17·74	70·746
16·95	0·980	17·29	68·963
18·65	1·060	17·59	70·150
17·60	1·000	17·60	70·188
17·50	0·985	17·76	70·826

Durchschnittsresultat 69·816. Molekulare Siedepunktserhöhung 56·944.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
12·50	0·1990	0·400	1·59	75·396
12·50	0·4110	0·825	3·28	76·008
12·50	0·6070	1·210	4·85	75·500
		II.		
17·45	0·2452	0·360	1·41	73·940
17·45	0·4167	0·625	2·39	72·395
17·45	0·6143	0·902	3·52	73·957

Durchschnittsresultat 74·532. Molekulare Siedepunktserhöhung 53·374.

Schwefelkohlenstoff, CS_2. Mol.-Gew. 76. Sdp. 50° bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
24·30	1·015	23·93	88·568
24·25	1·030	23·49	87·140
26·20	1·100	23·81	88·328
23·45	0·990	23·67	87·810
27·95	1·170	23·83	88·402
33·02	1·395	23·67	87·810

Durchschnittsresultat 88·009. Molekulare Siedepunktserhöhung 23·711.

Der Schwefelkohlenstoff war zuvor zu seiner Reinigung mit Bleioxyd und metallischem Quecksilber geschüttelt und der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen worden.

Chloroform[1], $CHCl_3$. Mol.-Gew. 119·1. Sdp. 61° bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

27·00	1·110	24·32	61·871
25·75	1·065	24·28	61·770
24·40	1·000	24·40	61·933
24·45	1·030	23·73	60·371
23·98	1·005	23·81	60·346
29·73	1·250	23·78	60·497

Durchschnittsresultat 61·146. Molekulare Siedepunktserhöhung 36·238.

[1]) Die Halogendisubstitutionsprodukte wurden mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung geschüttelt, um Spuren abgespaltenen Halogenwasserstoffs zu binden, mit destilliertem Wasser gewaschen bis zur neutralen Reaktion und alsdann mehrere Tage über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Das Kupfersulfat wurde mehrere Male erneut und das Trocknen in einem vor Licht geschützten Raume vorgenommen. Hatte sich bei längerem Stehen Brom oder Jod ausgeschieden, so wurde dies zunächst vor den eben beschriebenen Operationen mittels Silbernitratlösung gefällt und Halogensilber abfiltriert.

Methyljodid, $CH_3.J$. Mol.-Gew. 142. Sdp. 41·3° bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
27·70	1.140	24·21	45·403
26·75	1·085	24·65	46·230
26·70	1·090	24·49	45·956
26·10	1·060	24·62	46·201
97·05	4·000	24·25	45·297
100·75	4·100	24·57	46·107

Durchschnittsresultat 45·864. Molekulare Siedepunktserhöhung 43·075.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
43·20	0·2256	0·105	0·52	45·725
43·20	0·2090	0·095	0·48	46·810
		II.		
41·50	0·2733	0·136	0·66	45·759
41·50	0·2436	0·119	0·59	46·613
41·50	0·2437	0·120	0·58	44·425

Durchschnittsresultat 45·866. Molekulare Siedepunktserhöhung 42·976.

Äthyljodid, $C_2H_5.J$. Mol.-Gew. 156. Sdp. 72·2° bei 733 mm. Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
25·10	1·115	22·52	47·815
26·25	1·150	22·82	48·453
25·45	1·115	22·82	48·453
26·25	1·145	22·93	48·695
25·05	1·084	23·10	49·057
25·34	1·110	22·82	48·453

Durchschnittsresultat 48·487. Molekulare Siedepunktserhöhung 49·154.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
37·40	0·1973	0·147	0·53	43·711
37·40	0·3988	0·287	1·06	42·191
37·40	0·5840	0·403	1·56	44·202
		II.		
34·85	0·1900	0·150	0·55	41·274
34·85	0·3860	0·295	1·11	42·636
34·85	0·5665	0·430	1·63	42·928

Durchschnittsresultat 42·822. Molekulare Siedepunktserhöhung 55·654.

Äthylbromid, C_2H_5Br.

Molekulargewicht 108·7. Siedepunkt 37·7° bei 740·5 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
27·30	1·055	25·87	61·430
27.80	1·080	25·73	61·100
25·20	1·000	25·20	59·840
25·00	0·980	25·51	60·437
24·40	0·960	25.41	60·337
35·70	1·415	25·22	59·890

Durchschnittsresultat 60·505. Molekulare Siedepunktserhöhung 25·343.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
20·00	0·1820	0·140	0·70	59·759
20·00	0·5900	0·440	2·20	61·497
20·00	0·8080	0·600	3·00	61·904
		II.		
21·30	0·2005	0·140	0·66	61·814
21·30	0·3930	0·280	1·84	60·580
21·30	0·5795	0·430	2·72	58·170

Durchschnittsresultat 60·620. Molekulare Siedepunktserhöhung 25·298.

Nitroäthan, $C_2H_5.NO_2$.

Molekulargewicht 75. Siedepunkt 114° bei 737·5 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
24·30	1·090	22·29	119·50
22·70	1·015	22·36	119·88
21·35	0·960	22·23	119·18
25·20	1·120	22·50	120·60
22·15	0·990	22·37	119·93
19·85	0·875	22·69	121·65

Durchschnittsresultat 120·12. Molekulare Siedepunktserhöhung 24·937.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·00	0·2185	0·170	1·45	121·10
14·50	0·2130	0·190	1·47	110·28
14·50	0·3935	0·340	2·71	111·25
14·50	0·5485	0·455	3·78	118·58

Durchschnittsresultat 115·30. Molekulare Siedepunktserhöhung 26·039.

Versuche nach der Siedemethode mit *Benzoësäure. $M = 122$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·00	0·2000	0·265	1·33	123·53
15·00	0·3540	0·450	2·36	128·76
15·00	0·4995	0·595	3·33	137·38
15·00	0·6025	0·725	4·02	140·09

Propionitril, $CH_3.CH_2.CN$.

Molekulargewicht 56. Siedepunkt 95° bei 742 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
24·90	1·230	20·24	132·99
31·05	1·440	20·56	135·09
23·40	1·120	20·53	134·09
23·55	1·125	20·93	137·53
25·35	1·230	20·60	135·36
23·45	1·135	20·66	135·75

Durchschnittsresultat 135·16. Molekulare Siedepunktserhöhung 20·992.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
12·00	0·1830	0·170	1·53	115·67
12·00	0·3705	0·310	3·09	111·87
12·00	0·5560	0·550	4·63	108·63

Durchschnittsresultat 112·05. Molekulare Siedepunktserhöhung 24·243.

Versuche nach der Siedemethode mit *Benzoësäure. $M = 122$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
12·20	0·3620	0·875	2·96	116·76
12·20	0·5680	0·905	4·65	112·74
12·20	0·7290	1·105	5·97	119·56

Äthylenbromid, CH_2Br | CH_2Br.

Molekulargewicht 188. Siedepunkt 130° bei 737 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
28·45	1·370	20·76	48·182
24·85	1·160	21·42	49·715
24·15	1·140	21·18	49·158
24·80	1·170	21·19	49·180
25·65	1·207	21·25	49·308
24·47	1·150	21·28	49·390

Durchschnittsresultat 49·155. Molekulare Siedepunktserhöhung 66·080.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
35·20	0·1920	0·168	0·55	50·220
35·20	0·3830	0·350	1·09	48·090
35·20	0·5850	0·535	1·66	47·941
		II.		
35·00	0·1536	0·132	0·44	51·450
35·00	0·3334	0·287	0·95	51·339
35·00	0·4742	0·418	1·05	50·135

Durchschnittsresultat 49·862. Molekulare Siedepunktserhöhung 65·145.

Äthylenchlorid, $CH_2.Cl$ | $CH_2.Cl$.

Molekulargewicht 99. Siedepunkt 82·3° bei 732 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
24·70	1·080	22·87	78·884
24·80	1·025	23·05	79·504
24·30	1·060	22·92	79·055
24·00	1·040	23·07	79·564
24·20	1·050	23·04	79·470
24·45	1·070	22·86	78·850

Durchschnittsresultat 79·220. Molekulare Siedepunktserhöhung 30·437.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
19·10	0·2045	0·163	1·07	78·973
19·10	0·3825	0·312	2·00	77·172
19·10	0·5213	0·450	2·73	75·748
		II.		
20·20	0·1851	0·145	0·92	75·980
20·20	0·3475	0·265	1·72	78·032
20·20	0·4900	0·375	2·42	77·775

Durchschnittsresultat 77·277. Molekulare Siedepunktserhöhung 31·202.

Äthylidenchlorid, CH_3 | $CHCl_2$.

Molekulargewicht 99. Siedepunkt 57° bei 735 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
25·65	1·055	24·31	72·035
24·75	1·020	24·22	71·933

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
26·15	1·070	24·40	72·302
25·15	1·030	24·41	72·432
26·90	1·100	24·45	72·450
25·45	1·040	24·47	72·676

Durchschnittsresultat 72·304. Molekulare Siedepunktserhöhung 30·123.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	$^0/_0$	w
17·10	0·4140	0·360	2·42	68·160
17·10	0·6045	0·540	3·53	67·895
17·10	0·7745	0·690	4·52	68·077
		II.		
19·30	0·0964	0·072	0·49	71·948
19·30	0·3033	0·228	1·57	68·480
19·30	0·5087	0·384	2·64	69·538

Durchschnittsresultat 69·016. Molekulare Siedepunktserhöhung 31·557.

II. Alkohole.

Der Äthylalkohol wurde zu seiner vollständigen Entwässerung zunächst eine Woche über Ätzkalk aufbewahrt und dann mit Baryumoxyd so lange am Rückflusskühler gekocht, bis er intensiv gelb gefärbt war. Bei der Destillation wurde Luftfeuchtigkeit durch Chlorcalcium abgehalten.

Die übrigen vier Alkohole wurden mehrere Tage über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und destilliert.

Alkohol (wasserfrei), $C_2H_5.OH$.

Molekulargewicht 46. Siedepunkt 77·7° bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
31·750	1·110	28·60	206·28
40·790	1·411	28·90	208·44
31·450	1·080	29·12	210·03
32·355	1·105	29·27	211·11

Durchschnittsresultat 208·96. Molekulare Siedepunktserhöhung 12·085.

Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2.OH$.

Molekulargewicht 60. Siedepunkt 94·8° bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

30·65	1·100	27·86	169·44
27·95	1·032	27·95	169·95

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
32·15	1·178	28·14	171·14
26·70	0·985	28·11	170·96
32·50	1·170	27·77	168·89
30·65	1·102	27·81	169·14

Durchschnittsresultat 169·92. Molekulare Siedepunktserhöhung 15·923.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
18·00	0·0676	0·030	0·38	158·80
18·00	0·1572	0·075	0·87	150·02
		II.		
13·50	0·4182	0·248	3·09	160·93
13·50	0·6350	0·380	4·70	159·48
13·50	0·8800	0·500	6·51	167·89

Durchschnittsresultat 159·42. Molekulare Siedepunktserhöhung 16·971.

Isobutylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH - CH_2 . OH$.

Molekulargewicht 74. Siedepunkt 104° bei 729 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
31·90	1·240	25·72	134·60
33·00	1·290	25·58	133·87
28·90	1·120	25·71	134·35
32·40	1·280	25·31	132·49
29·35	1·180	24·83	129·94
31·85	1·265	25·14	131·59

Durchschnittsresultat 132·68 Molekulare Siedepunktserhöhung 21·505.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·00	0·2045	0·120	1·36	154·27
15·00	0·3961	0·225	2·64	159·29
15·00	0·5755	0·328	3·83	158·84
15·00	0·7485	0·425	4·99	158·37
		II.		
15·30	0·1755	0·100	1·15	158·88
15·30	0·3705	0·203	2·42	161·98

Durchschnittsresultat 158·605. Molekulare Siedepunktserhöhung 17·979.

Isamylalkohol, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2.OH$.

Molekulargewicht 88. Siedepunkt 131·5° bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

p_1-p_2	t_1-t_2	$\frac{dp}{dT}$	w
30·15	1·200	25·12	125·99
28·30	1·120	25·17	126.25
28·25	1·110	25·45	127·65
29·10	1·150	25·30	126·90
21·65	0·840	25·51	127·95
28·50	1·125	25·33	127·05

Durchschnittsresultat 126·95. Molekulare Siedepunktserhöhung 25·778.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	t_2-t_1	%	w
15·00	0·1962	0·162	1·31	125·82
15·00	0·4008	0·319	2·67	130·53
		II.		
13·00	0·327	0·327	2·52	123·06
13·00	0·575	0·575	4·42	126·13
13·00	0·755	0·755	5·80	129·87

Durchschnittsresultat 127·08. Molekulare Siedepunktserhöhung 25·750.

Amylenhydrat, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>COH-CH_2-CH_3$.

Molekulargewicht 88. Siedepunkt 102° bei 738 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

p_1-p_2	t_1-t_2	$\frac{dp}{dT}$	w
27·20	1·100	24·72	105·98
26·55	1·070	24·81	106·37
29·20	1·185	24·64	105·64
39·25	1·625	24·15	103·54
25.40	1·040	24·42	104·70
20·50	0·825	24·84	106·50

Durchschnittsresultat 105·455. Molekulare Siedepunktserhöhung 26·567.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	t_2-t_1	%	w
13·00	0·4075	0·325	3·10	129·18
13·00	0·5535	0·477	4·25	122·34
13·00	0·6895	0·589	5·30	120·63
		II.		
12·00	0·3652	0·322	3·04	126·57
12·00	0·5135	0·455	4·28	125·69
12·00	0·6585	0·595	5·48	123·52

Durchschnittsresultat 124·71. Molekulare Siedepunktserhöhung 22·552.

III. Äther und Ester.

Der Äthyläther wurde mit Quecksilber geschüttelt und über Natrium destilliert. Methylal wurde über Kupfersulfat getrocknet.

Die Reinigung der Fettsäureester geschah nach den Angaben von Schiff (Lieb. Ann. **234**, 342. 1886). Das Methyl- und Äthylformiat wurden unter Einleiten eines mässigen Chlorwasserstoffstromes mit reiner Ameisensäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Äther, $C_2H_5.O.C_2H_5$.

Molekulargewicht 74. Siedepunkt 33·6° bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
29·50	1·179	25·01	85·702
25·95	1·037	25·04	85·806
25·80	1·020	25·29	86·642
26·50	1·055	25·11	86·046

Durchschnittsresultat 86·049. Molekulare Siedepunktserhöhung 21·848.

Methylal = Methylendimethyläther, $CH_2\langle\begin{matrix}O.CH_3\\O.CH_3\end{matrix}$.

Molekulargewicht 76. Siedepunkt 41° bei 736 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
27·20	1·020	26·66	93·046
26·75	1·005	26·61	92·870
32·40	1·220	26·56	92·698
32·80	1·245	26·48	92·418
31·05	1·170	26·53	92·594
30·55	1·145	26·68	93·117

Durchschnittsresultat 92·790. Molekulare Siedepunktserhöhung 21·253.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
19·00	0·4965	0·275	2·61	87·196
19·00	0·6741	0·372	3·55	91·630
19·00	0·8147	0·452	4·28	89·058
		II.		
18·10	0·0774	0·043	0·42	91·610
18·10	0·1590	0·092	0·88	87·600
18·10	0·2576	0·147	1·42	88·822

Durchschnittsresultat 89·319. Molekulare Siedepunktserhöhung 22·077.

Methylformiat, $H-COO-CH_3$.

Molekulargewicht 60. Siedepunkt 32·3° bei 738 Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
22·00	0·810	27·16	112·94
26·90	0·990	27·17	112·98
29·35	1·075	27·30	113·52
30·80	1·135	27·22	113·19
29·90	1·110	27·18	113·02
30·75	1·135	27·09	112·65

Durchschnittsresultat 113·05. Molekulare Siedepunktserhöhung 16·490.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·00	0·1936	0·095	1·29	120·27
15·00	0·3930	0·185	2·62	125·71
15·00	0·5940	0·285	3·96	123·25
15·00	0·7965	0·380	5·31	124·05
		II.		
13·00	0·6065	0·330	4·72	125·47
13·00	0·8105	0·445	6·22	124·36

Durchschnittsresultat 123·85. Molekulare Siedepunktserhöhung 15·050.

Äthylformiat, $H.COO.C_2H_5$.

Molekulargewicht 74. Siedepunkt 53·8° bei 736 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
27·10	1·030	26·31	102·15
26·20	1·000	26·20	101·72
27·40	1·035	26·47	102·77
28·40	1·085	26·07	101·22
28·50	1·100	26·81	104·09
33·30	1·237	26·83	104·17

Durchschnittsresultat 102·68. Molekulare Siedepunktserhöhung 20·802.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·00	0·4130	0·280	2·75	100·02
15·00	0·5860	0·390	3·91	101·89
15·00	0·7910	0·520	5·29	103·15
		II.		
18·00	0·2000	0·110	1·11	102·74
18·00	0·6175	0·340	3·43	100·32
18·00	0·8120	0·455	4·51	100·85

Durchschnittsresultat 101·43. Molekulare Siedepunktserhöhung 21·058.

Methylacetat, $CH_3COO.CH_3$

Molekulargewicht 74. Siedepunkt 56·5° bei 735 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
25·60	0·965	26·52	104·86
27·90	1·055	26·44	104·50
29·30	1·115	26·27	103·83
27·90	1·055	26·44	104·50
25·35	0·950	26·63	105·25
33·65	1·255	26·81	105·97

Durchschnittsresultat 104·82. Molekulare Siedepunktserhöhung 20·716.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
14·20	0·1935	0·130	1·36	108·39
14·20	0·5690	0·390	4·00	106·24
14·20	0·7505	0·515	5·29	106·11
		II.		
16·55	0·3760	0·225	2·27	104·41
16·55	0·5545	0·330	3·35	104·98
16·55	0·7455	0·450	4·50	103·50

Durchschnittsresultat 105·56. Molekulare Siedepunktserhöhung 20·575.

Äthylacetat, $CH_3-COO-C_2H_5$.

Molekulargewicht 88. Siedepunkt 75·5° bei 738·5 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
22·75	1·070	21·26	93·550
22·00	1·020	21·56	94·872
22·75	1·060	21·41	94·212
22·80	1·070	21·30	93·730
19·60	0·915	21·09	92·805
27·85	1·129	21·58	94·969

Durchschnittsresultat 94·023. Molekulare Siedepunktserhöhung 25·834.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
13·60	0·2010	0·200	1·47	85·477
13·60	0·4060	0·410	2·98	84·220
13·60	0·6400	0·610	4·70	89·230
13·60	0·8450	0·800	6·21	89·216
		II.		
14·00	0·1940	0·180	1·38	87·040
14·00	0·6055	0·570	4·32	87·764

Durchschnittsresultat 87·158. Molekulare Siedepunktserhöhung 27·869.

Aus den Änderungen des Dampfdrucks mit der Temperatur ist bei Äthylacetat ein höherer Wert für die Verdampfungswärme erhalten worden, als durch Sieden mit Benzil. Es erscheint nicht unmöglich, dass bei Äthylacetat eine Neigung zur Bildung grösserer Dampfmoleküle vorhanden ist, die vielleicht durch zugesetzte Körper modifiziert wird.

IV. Aldehyde und Ketone.

Der Paraldehyd oder Triacetaldehyd wurde portionsweise in Eiswasser zum Gefrieren gebracht und in der Zentrifuge ausgeschleudert. Das so erhaltene Material ging bei der Destillation bei 122° konstant über. Trotzdem gelang es nur zweimal, ein konstantes Einstellen des Beckmannschen Thermometers und zuverlässige Resultate zu erzielen. Diese Schwierigkeiten beruhen offenbar auf der leicht erfolgenden Rückbildung von Acetaldehyd beim Sieden.

Paraldehyd, $\left(\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix}\right)_3$.

Molekulargewicht 132. Siedepunkt 122° bei 735 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
22·43	1·025	22·43	71·277
23·10	0·950	24·31	77·147
23·75	0·970	24·51	77·780
25·75	1·080	23·79	75·497
22·30	0·940	23·72	75·275
25·15	1·065	23·61	74·755

Durchschnittsresultat 74·621. Molekulare Siedepunktserhöhung 41·818.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
15·00	0·2080	0·160	1·39	128·78
15·00	0·3717	0·300	2·48	122·79
15·00	0·5290	0·455	3·53	115·18
15·00	0·6575	0·605	4·38	107·66

Aceton, $CH_3CO.CH_3$.

Molekulargewicht 58. Siedepunkt 56° bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
30·00	1·175	25·53	129·05
28·35	1·143	24·80	125·36

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
27·05	1·065	25·35	128·26
28·95	1·145	25·28	127·79
27·85	1·100	25·27	127·74
28·50	1·120	25·44	128·54

Durchschnittsresultat 127·790. Molekulare Siedepunktserhöhung 16·941.

Methylpropylketon, $CH_3.CO.C_3H_7$.

Molekulargewicht 86. Siedepunkt 102° bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

22·69	1·055	21·50	95·224
24·35	1·125	21·64	95·845
25·65	1·170	21·88	96·908
20·50	0·940	21·80	96·554
26·15	1·190	21·97	97·306
24·45	1·120	21·78	96·465

Durchschnittsresultat 96·383. Molekulare Siedepunktserhöhung 29·180.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. $M = 210$.

I.

G	g	$t_2 - t_1$	%	w
13·00	0·1910	0·225	1·46	87·454
13·00	0·3920	0·445	3·02	90·774
13·00	0·5805	0·660	4·46	88·960
13·00	0·7620	0·860	5·86	91·280

Versuche nach der Siedemethode mit *Benzoësäure. $M = 122$.

II.

13·10	0·2125	0·470	1·62	80·220
13·10	0·4505	0·925	3·43	86·414
13·10	0·6965	1·375	5·31	89·880
13·10	0·9205	1·750	7·02	92·800

Durchschnittsresultat von I: 89·617. Molekulare Siedepunktserhöhung 31·384.

V. Einige Körper, welche oberhalb 200° sieden.

Kampfer und Menthol wurden durch wiederholte Destillation gereinigt. Das zur Untersuchung gelangende Linksmenthon $C_{10}H_{18}O$ wurde nach den Angaben von E. Beckmann (Lieb. Ann. **250**, 325. 1888) gewonnen und nach der Destillation noch durch Hindurchleiten eines in einem Schwefelsäureturm getrockneten Luftstroms vollständig entwässert.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O$.

Molekulargewicht 152. Siedepunkt 204° bei 738 mm Ber.
Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
25·00	1·400	17·85	79·280
20·15	1·115	18·07	80·388
19·75	1·085	18·20	80·966
20·00	1·090	18·34	81·588
22·15	1·260	17·58	78·208
19·90	1·105	18·00	80·076

Durchschnittsresultat 80·084. Molekulare Siedepunktserhöhung 56·111.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Molekulargewicht 154. Siedepunkt 206° bei 733 mm Bar.
Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
18·95	1·050	18·04	72·605
18·10	0·990	18·28	73·572
19·15	1·085	17·57	70·714
22·30	1·230	18·21	73·290
24·95	1·390	17·90	72·042
16·85	0·925	18·21	73·290

Durchschnittsresultat 72·585. Molekulare Siedepunktserhöhung 63·221.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Molekulargewicht 156. Siedepunkt 212° bei 732 mm Bar.
Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
16·25	0·950	17·10	69·086
18·75	1·115	16·81	67·873
19·23	1·130	17·01	68·702
20·15	1·215	16·58	66·983

Durchschnittsresultat 68·160. Molekulare Siedepunktserhöhung 69·01.

Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$.

Molekulargewicht 92. Siedepunkt 290° bei 760 mm Bar.
Versuche unter Minderdruck. Siedepunkt 204° bei 322 mm Bar.

$p_1 - p_2$	$t_1 - t_2$	$\frac{dp}{dT}$	w
10·61	1·020	10·40	155·08
11·14	1·020	10·92	158·84
11·41	1·055	10·81	161·28

Durchschnittsresultat 158·40.

Das Glycerin war vor den Versuchen im Vakuum destilliert worden, um das Wasser möglichst zu entfernen. Die Versuche bei Minderdruck unter Zugabe von Substanz führten bisher zu chemischen Veränderungen. Da aber das Thermometer sich konstant einstellte, so dürfte bei Verwendung geeigneter Substanzen auch auf diesem Wege die latente Verdampfungswärme zu bestimmen sein.

Zusammen-

Substanz	Temperatur der Verdampfung	Molekulare Siedepunktserhöhung aus 1. Siedeversuchen	2. Druck-änderungen	3. der Regel von Trouton-Schiff (0.00096 T. M.)
I. Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte,				
Benzol	79°	25·89 *B* 27·27 *F*	25·27 *F*	26·36
Cymol	173	53·37 *F*	56·94 *F*	57·29
Schwefelkohlenstoff	50	23·22 *B*	23·71 *F*	23·57
Chloroform	61	35·57 *B*	36·24 *F*	38·12
Methyljodid	41·3	42·98 *F* 40·85 *G*	43·08 *F*	42·85
Äthyljodid	72·2	55·65 *F* 50·09 *G*	49·15 *F*	51·70
Äthylbromid	37·7	25·30 *F* 33·00 *G*	25·34 *F*	32·42
Nitroäthan [1])	114	26·04 *F*	24·94 *F*	27·68
Propionitril [1])	95	24·24 *F*	20·99 *F*	19·43
Äthylenbromid	130	63·2 *B* 65·14 *F* 63·53 *G*	66·08 *F*	72·74
Äthylenchlorid	82·3	31·20 *F* 31·17 *G*	30·44 *F*	33·77
Äthylidenchlorid	57	31·56 *F* 32·31 *G*	30·12 *F*	31·63
II. Wasser und				
Wasser	100°	5·02 *B*	5·13 *F*	6·45 [2])
(Methylalkohol) [3])				
Äthylalkohol	77·7	11·41 *B*	12·09 *F*	15·49
N-Propylalkohol	94·8	16·97 *F* 14·68 *G*	15·92	21·19
Isobutylalkohol	104·6	17·98 *F* 20·78 *G*	21·50 *F*	26·82
Isamylalkohol	131·5	25·75 *F*	25·78 *F*	34·17
Amylenhydrat	102	22·55 *F*	26·57 *F*	31·68

[1]) Geben mit Hydroxylverbindungen keine Abweichungen.

[2]) Die nebenstehenden Siedepunktserhöhungen ergeben sich nach der Trouton-stimmende Werte eingesetzt werden:

Wasser 0·000760
Äthylalkohol 0·000725
N-Propylalkohol 0·000721

[3]) Nach C. Paal (Ber. der d. chem. Ges. 25, 1234) und später mitzuteilenden

stellung.

Durchschnittswerte der molek. Siedepunktserhöhung aus Siedeversuchen mit und ohne Substanz	Latente Verdampfungswärme aus		
	1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. früheren Beobachtungen
welche nicht dem Wassertypus *H.O.H* angehören.			
26·1	94·76 *B* 91·17 *F*	94·63 *F*	93·45 bei 80·35° Schiff 92·91 „ 80·10 Wirtz
55·2	74·53 *F*	69·82 *F*	66·30 „ 175°
23·5	88·96 *B*	88·01 *F*	105·68 „ 46·6° Person 86·67 „ 46·2 Andrews 83·81 „ 46·1 Wirtz 84·82 „ 46·2 Regnault
35·9	62·10 *B*	61·15 *F*	58·49 „ 60·9 Wirtz 61·0 „ 61·2 Regnault
42·3	45·87 *F* 48·33 *G*	45·87 *F*	46·07 „ 42·2 Andrews
51·6	42·82 *F* 47·33 *G*	48·49 *F*	46·87 „ 71·3 „
27·9	60·62 *F* 58·33 *G*	60·50 *F*	61·65 Berthelot 60·37 bei 38·2° Wirtz
25·5	115·30 *F*	120·12 *F*	
22·6	112·05 *F*	135·16 *F*	
64·5	50·9 *B* 49·86 *F* 51·00 *G*	49·16 *F*	43·78 Berthelot
30·9	77·28 *F* 81·00 *G*	79·22 *F*	
31·3	69·02 *F* 67·33 *G*	72·30 *F*	67·02 Berthelot und Ogier
Alkohole.			
5·1	548·8 *B*	536·8 *F*	535·9 bei 100° Andrews 532·0 „ 100 Schall 536·4 „ 100 Regnault
11·7	213·4 *B*	208·96 *F*	214·9 „ 78·3° Regnault 208·92 Favre und Silbermann 202·40 bei 77·9° Andrews 206·40 „ 78 Schall 205·07 „ 78·1 Wirtz 201·42 Louguinine
15·9	159·42 *F* 171·33 *G*	169·92 *F*	164·07 „
20·1	158·60 *F* 139·00 *G*	132·68 *F*	136·16 „
25·8	127·08 *F*	126·95 *F*	121·37 Favre und Silbermann 120·00 bei 131° Schall 118·15 Louguinine
24·6	124·71 *F*	105·46 *F*	110·37 „

Schiffschen Regel (T. M. konst.), wenn für konst. folgende sehr nahe überein-

Isobutylalkohol 0·000719
Isamylalkohol 0·000725
Amylenhydrat 0·000745

Versuchen. Molekulare Siedepunktserhöhung = 8·8°.

Substanz	Temperatur der Verdampfung	Molekulare Siedepunktserhöhung aus		
		1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. der Regel von Trouton-Schiff (0.00096 T. M.)
				III. Äther
Äther	33.6°	21.33 *B*	21.85 *F*	21.78
Methylal	41.0	{22.08 *F* {20.02 *G*	21.25 *F*	22.90
Methylformiat	32.3	15.05 *F*	16.49 *F*	17.59
Äthylformiat	53.8	{21.06 *F* {22.49 *G*	20.80 *F*	23.53
Methylacetat	56.5	{20.58 *F* {20.59 *G*	20.71 *F*	23.72
Äthylacetat	75.5	{25.57 *B*[1] {27.87 *F* {27.92 *G*	25.83 *F*	29.44
Isamylacetat	142	48.30 *G*	—	51.79
				IV. Aldehyde
Paraldehyd	122°	—	41.82 *F*	50.05
Aceton	56	17.2 *B*	16.94 *F*	18.32
Methylpropylketon	102	31.38 *F*	29.18 *F*	30.96
				V. Einige Körper,
Kampfer	204°	60.9	56.11 *F*	69.60
Menthon	206	61.8	63.22 *F*	70.81
Menthol	212	61.5	69.01 *F*	72.63
Glycerin	204	—	—	—

Nachdem die Ergebnisse der Versuche von Beckmann, Fuchs und Gernhardt in obiger Tabelle zusammengefasst worden sind, sei noch erwähnt, dass die Bestimmungen in Aceton, Nitroäthan, Propionitril und Methylpropylketon besonderes Interesse beanspruchen, weil Ramsay und Shields[3]) aus Oberflächenspannungen ein Associationsbestreben der ersten drei Substanzen festgestellt haben, während Methylpropylketon ein solches nicht aufweist. Die Siedepunktsbestimmungen haben insofern zu einem auffallenden Resultate geführt, als Propionitril und Nitroäthan, welche als substituierte Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können, die nicht dem Wassertypus entsprechen, abweichend von den

[1]) Dieses Präparat war nur durch Waschen, Trocknen und Fraktionieren gereinigt.

[2]) E. Beckmann und Schliebs, Ann. d. Chem. 1895.

[3]) Diese Zeitschr. **12**, 470 (1893).

Durchschnittswerte der molek. Siedepunktserhöhung aus Siedeversuchen mit und ohne Substanz	Latente Verdampfungswärme aus		
	1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. früheren Beobachtungen.
und Ester.			
21·6	87·3 B	86·05 F	88·39 bei 34·5° Wirtz 84·50 „ 34·83 Ramsay und Young 90·11 „ 34·97 Regnault
21·1	89·32 F 98·50 G	92·79 F	89·87 „ 42° Berthelot u. Ogier
15·8	123·85 F	113·05 F	117·1 „ 32·9° Andrews 115·2 Berthelot u. Ogier
21·2	101·43 F 94·50 G	102·68 F	105·3 „ 54·3 Andrews 100·4 Berthelot u. Ogier 92·15 bei 53·5° Schiff
20·6	105·56 F 104·80	104·82 F	110·20 „ 55 Andrews 93·95 „ 57·3 Schiff
26·8	94·04 B [2] 87·10 F 87·00 G	94·02 F	105·80 Favre und Silbermann 92·68 bei 74·6° Andrews 83·07 „ 77·0 Schiff 84·28 „ 73·1 Wirtz
48·3	71·33 G	—	
und Ketone.			
41·8	—	74·62 F	
17·1	124·6 B	127·79 F	125·28 bei 56·6° Wirtz 155·21 „ 56·6 Wirtz 129·7 „ 56·3 Regnault
30·3	89·62 F	96·38 F	
welche oberhalb 200° sieden.			
58·5	74·0 BS [2]	80·08 F	
62·5	73·5 BS	72·59 F	
65·2	75·7 BS	68·16 F	
—	—	158·40 F	

übrigen untersuchten Repräsentanten dieser Körperklasse, Säuren, wie z. B. Benzoësäure in Einzelmoleküle spalten und somit die normalen Werte derselben geben. Beim Aceton ist die relativ grosse dissociierende Kraft bereits früher erkannt worden. Später mitzuteilende Gefrierversuche in Benzol haben bei den genannten Lösungsmitteln wie auch beim Methylpropylketon normale, ein Associationsbestreben nicht verratende Werte geliefert. In dieser Hinsicht stellen sie sich nicht den Säuren und Alkoholen an die Seite, sondern teilen das allgemeine Verhalten von Äthern, Estern, Aldehyden und Ketonen. Es wird von Interesse sein, ob Nitroäthan und Propionitril eine höhere Dielektrizitätskonstante besitzen, als die sich anders verhaltenden substituierten Kohlenwasserstoffe.

Erlangen, Oktober 1895.

Ueber die Konstitution des Wassers und die Ursachen seiner Dissociationskraft.

Von

J. W. Brühl.

Im Zusammenhang mit einer demnächst zur Veröffentlichung kommenden Untersuchung über das Wasserstoffhyperoxyd[1]) bin ich zu einer Anschauung betreffs der Konstitution des Wassers geführt worden, welche geeignet ist, seine singuläre dissociierende Kraft dem Verständnis näher zu bringen. Da der Gegenstand für die Leser dieser Zeitschrift von besonderem Interesse ist, so will ich hier über meine Ergebnisse in Kürze berichten.

Das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten der Elektrolyte in wässrigen Lösungen führte bekanntlich Arrhenius zu der so überaus fruchtbaren Hypothese der Ionisation. Man weiss ferner, dass manche Arten von organischen Körpern in gewissen Lösungsmitteln Molekularaggregate bilden. So verhalten sich namentlich die Karbonsäuren, die Oxime, die Alkohole u. s. w., wenn sie in Kohlenwasserstoffen, oder in Chloroform, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Die Molekularkomplexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Äther, Ester, Ketone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociierende Medien. Diese letzteren organischen Lösungsmittel bethätigen sich auch bis zu einem gewissen Grade als ionisierend, was z. B. daraus hervorgeht, dass sie, mit Chlorwasserstoff beladen, mehr oder minder Leitvermögen besitzen, während Lösungen von Chlorwasserstoff in Benzol u. a. Kohlenwasserstoffen nicht oder kaum leiten[2]).

Wie die dissociierende Wirkung der genannten Lösungsmittel zu stande kommt, insbesondere aber, weshalb das Wasser in dieser Hinsicht alle bekannten Stoffe bei weitem überragt, darüber ist näheres nicht bekannt. Man hat freilich schon die Vermutung ausgesprochen, dass eine Vereinigung der Molekel oder der Ionen des gelösten Stoffes mit den Molekeln des Lösungsmittels stattfinden könnte[3]). Aber warum

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, Heft 17.

[2]) Kablukoff, Diese Zeitschr. **4**, 429 (1889).

[3]) So unter anderen A. Horstmann: Über die Theorie der Lösungen, Heidelberg 1892, S. 13. — W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. (2. Aufl.) II[1], 801. 1893.

diese Vereinigung sich ereignet, und gerade beim Wasser in einzig dastehender Weise, dies blieb unerklärt.

Zwar ist von Nernst[1]) durch eine theoretische Untersuchung wahrscheinlich gemacht worden, dass sowohl der Dissociation in Ionen, wie auch derjenigen komplexer Molekeln in einfachere ein starkes dielektrisches Vermögen günstig ist, und er hat diesen Satz durch eine Reihe verschiedenartiger Erfahrungsthatsachen bestätigt gefunden. Er zeigte nämlich, dass je grösser die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels ist, um so grösser auch das Leitvermögen darin gelöster Stoffe (Ionisation) und um so grösser die dissociierende Kraft des Mediums gegenüber Molekularaggregaten. Das Wasser besitzt nun wie die grösste dissociierende Kraft, so auch bei weitem die grösste Dielektrizitätskonstante von allen bisher untersuchten Stoffen, schwächer ist sie bei den Alkoholen, Äthern und Estern, und am geringsten bei den Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff. Durch diesen Nachweis ist zwar die ausserordentliche Dissociationskraft des Wassers und die geringere einiger organische Medien mit einer anderweitigen physikalischen Eigenschaft — der Dielektrizitätskonstante — in einen bedeutsamen Zusammenhang gebracht, allein jetzt bleibt die Frage nach dem Ursprung beider Eigenschaften zu beantworten.

Meine Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd haben mich nun zu dem Ergebnisse geführt, dass die Konstitution dieses Körpers durch das Symbol $H—O=O—H$
und diejenige des molekularen Sauerstoffs im gasförmigen, wie im flüssigen Zustande durch die Formel

$$O \equiv O$$

gegeben sei. Dies ist das Resultat spektrometrischer Prüfung. Mit demselben stehen auch, wie nachgewiesen wurde, alle übrigen höchst merkwürdigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds in vollstem Einklang — Eigenschaften, die bei der seitherigen Formulierung $H—O—O—H$ ebensoviele Rätsel blieben.

Die hierdurch stabilierte Vierwertigkeit des Sauerstoffs beschränkt sich keineswegs auf jene vereinzelten Fälle. Die Existenz der Quadrantoxyde (Ag_4O u. s. w.), namentlich aber des von Friedel[2]) entdeckten und genau studierten Chlorwasserstoff-Methyläthers, $(CH_3)_2OHCl$, bilden weitere gewichtige Argumente. Der letztere Körper ist dissociationsfähig, und die ihn beherrschenden Dissociationsgesetze sind genau dieselben, welche beim Salmiak, beim Phosphorpentachlorid und anderen früher sogenannten Molekularverbindungen die Erscheinung regeln.

[1]) Diese Ztschr. **13**, 531 (1894). [2]) Bull. Soc. Chim. **24**, 160 u. 241 (1875).

Zu gunsten der Disponibilität von vier Valenzen im Sauerstoffatom spricht ferner sehr nachdrücklich das Verhalten der Elemente gleicher Gruppe des periodischen Systems, also des Schwefels, Selens und Tellurs. Dieselben treten bekanntlich häufig nicht nur zwei-, sondern auch vierwertig auf.

Im Lichte dieser Anschauung verliert auch das Kohlenoxyd — ein Unikum in der organischen Chemie, insofern es nämlich gerade eine Eigentümlichkeit des Kohlenstoffs zu sein scheint, niemals mit freien Valenzen aufzutreten — seine ganz vereinzelte Stellung im System. Das Kohlenoxyd wäre also als eine Verbindung von der Form

$$C \equiv O$$

zu betrachten, und damit stehen nicht allein die chemischen Eigenschaften[1]), sondern auch die physikalischen, namentlich die spektrometrischen Verhältnisse desselben in nachweislicher Übereinstimmung.

Wenn nun der Sauerstoff als vierwertiges Element zu betrachten ist, so käme demnach dem Wasser die Konstitution

$$H - \overset{|}{\underset{|}{O}} - H$$

zu, d. h. dasselbe wäre als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten. In der That zeigt von allen bekannten Stoffen kein einziger die Kriterien des Ungesättigtseins in so ausgesprochenem Masse, als gerade das Wasser. Fast alle Körper haben das Bestreben, sich mit demselben zu verbinden, sind hygroskopisch; es existieren zahllose Hydrate und Krystallwasserverbindungen, und endlich ist das Wasser das allgemeinste Lösungsmittel. Dies alles spricht also übereinstimmend für die Gegenwart noch unerschöpfter Affinitäten, was durch die Formel $H - \overset{|}{\underset{|}{O}} - H$ eine befriedigende Erklärung findet.

Die supplementären Valenzen des vierwertigen Sauerstoffs sind nun auch offenbar die Ursache der Ionen abspaltenden und der gegenüber Molekularaggregaten zur Wirksamkeit kommenden Dissociationskraft des Wassers — und der Herd der schaffenden Kraft, vermöge welcher dem Wasser im Haushalte der Natur eine so wichtige Rolle zufällt.

Eine weitere und sehr wesentliche Stütze erhält dieser Satz in der Thatsache, dass auch alle diejenigen organischen Lösungsmittel, welche als gute dissociierende Medien bekannt sind, nämlich die Alkohole, Äther,

[1]) Die nicht leicht erfolgende Vereinigung mit Chlor und die bisher nicht nachgewiesene Verbindbarkeit mit Brom und Jod.

Ester, Ketone, Phenole, Urethan etc., Sauerstoff enthalten, während die nicht, oder sehr schwach dissociierenden Mittel, wie die Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Chlorkohlenstoff, sämtlich sauerstofffrei sind. Ferner sind auch die vorzugsweise associationsfähigen Körper, nämlich die Karbonsäuren, die Alkohole und die Oxime, Sauerstoffverbindungen, und dass ganz besonders das Wasser komplexe Molekularaggregrate bildet, ist ebenfalls festgestellt[1]). Endlich ist noch der ungeheure Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten des Wassers und des Eises sehr merkwürdig:

	D
Wasser von 0°	79·46
Eis von —2°	3·36[2]),

was die Vermutung nahe legt, dass die chemischen Molekularaggregate des Eises wesentlich anderer Art sind, als diejenigen des flüssigen Wassers. Auch die Essigsäure, welche bekanntlich ganz hervorragend zur Bildung von Molekularaggregaten neigt, verhält sich so, und noch eine dritte bisher untersuchte Sauerstoffverbindung, nämlich der Rohrzucker[2]), der danach ebenfalls im festen Zustande chemische Molekularaggregate ganz besonderer Art zu bilden scheint[3]):

	D
Essigsäure, flüssig	10·30
„ fest	2·79
Rohrzucker, in Wasserlösung	52·00
„ in Alkohollösung	55·00
„ fest	4·19.

Dagegen besitzt — was sehr charakteristisch — das feste Paraffin fast dieselbe Dielektrizitätskonstante wie die flüssigen Paraffine.

Man darf es nach alledem als ausgemacht hinstellen, dass, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise der Sauerstoffgehalt es ist, welcher die Neigung der erwähnten Körper zur Bildung komplexer Molekel bedingt und auch die dissociierende Kraft verursacht[4]). Nun hat

[1]) Ph. A. Guye, Arch. Scien. Phys. et Nat. Genève **23**, 197. — Ann. Chim. Phys. (6), 206 (1890). — W. Ramsay und J. Shields, Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893). — Ph. A. Guye, Arch. Scien. Phys. et Nat. Genève **31**, 38. 164 u. 176 (1894).

[2]) Ch. B. Thwing, Diese Zeitschr. **14**, 286 (1894).

[3]) Es ist mir nicht bekannt, dass die Siedepunktsdepressionen alkoholischer Zuckerlösungen bestimmt worden sind. Ich würde es für wahrscheinlich halten, dass sich hierbei — im Gegensatz zu wässrigen Lösungen — komplexe Zuckermolekel ergeben.

[4]) Es verdient hier noch erwähnt zu werden, dass die Salpetersäure die einzige Säure ist, welche nicht nur im unverdünnten Zustande selbst ein Elektrolyt ist, sondern auch gelöste Salze in ausgiebigster Weise ionisiert (E. Bouty, Compt. rend. **106**, 595 (1888); Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II[1], 706).

das Wasser den grössten Sauerstoffgehalt, die grösste Dissociationskraft und Dielektrizitätskonstante, dann folgt in allen diesen Beziehungen unter den Alkoholen zunächst der Methylalkohol, während die höheren Homologen desselben in Associationsvermögen, dissociierender Kraft und Dielektrizitätskonstante immer mehr abnehmen. Die Konkurrenz um das Sauerstoffatom wird eben um so stärker, je mehr anderweitige Atome in einer Molekel vorhanden sind, und um so vollkommener wird sein Verbindungsbestreben befriedigt. Dass übrigens in dieser Beziehung die konstitutiven Einflüsse der verschiedenen Körper durchaus nicht ohne Bedeutung sind, ergiebt sich aus dem recht abweichenden Verhalten isomerer Medien. So ist z. B. Äthyläther ein schwächer dissociierender (ionisierender) Körper, als der isomere Isobutylalkohol[1]), und ebenso ist die Dielektrizitätskonstante des Äthers viel geringer[2]).

Noch sehr viel sauerstoffreicher als das Wasser ist das Wasserstoffhyperoxyd. In diesem Körper ist das Verbindungsbestreben der Wasserstoffatome (wie ich anderen Orts nachweise) nur zum geringsten Teile befriedigt. Ausserdem könnten die sogenannten dreifachen Bindungen der Molekel $H—O \equiv O—H$ gelöst werden, und es ist nach alledem das Wasserstoffhyperoxyd als ein in hohem Grade ungesättigter Körper zu betrachten. Die Vermutung erscheint mir daher nicht unerlaubt, dass Wasserstoffhyperoxyd eine grosse Dissociationskraft besitzen wird, vielleicht noch grösser als diejenige des Wassers. Dies wird sich allerdings auf direktem Wege, durch Elektrolyse gelöster Körper, oder durch kryoskopische oder ebullioskopische Messungen, wegen der Zersetzlichkeit des Wasserstoffhyperoxyds, nicht leicht feststellen lassen. Dagegen wird dies auf indirektem Wege, durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstante, möglich sein.

Vielleicht zeichnen sich auch noch andere ungesättigte Sauerstoffverbindungen, wie verflüssigtes Stickoxyd und Stickstoffbioxyd, durch grosse Dissociationskraft und Dielektrizitätskonstante aus. Es wäre wünschenswert, dass diese Vermutungen zur experimentellen Prüfung Anlass gäben.

[1]) Kablukoff, loc. cit.

[2]) Nach den Messungen von Thwing a. a. O. würde sich als Mittel der D für die Propyl- und Amylalkohole ergeben, D = ca. 17·3 für Butylalkohol, während für Äthyläther $D = 4·27$ gefunden wurde.

Heidelberg, im November 1895.

Ueber die innere Verdampfungswärme.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In seiner „theoretischen Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik“ (1893) berechnet Dr. Walther Nernst unter Annahme der van der Waalsschen Zustandsgleichung die durch Kompression veranlasste Änderung der inneren Energie eines Gases, und auf ähnliche Weise wie van der Waals erhält er (S. 203)

$$\int_{v_1}^{v_2} K d v = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} d v = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right).$$

Nun sagt er (Seite 204):

„Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und die Verdampfungswärme aus den Molekularkräften berechnen. Kondensiert sich ein Gas, so leisten die Molekularkräfte die oben berechnete Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheinen muss; berechnen wir letztere nach Seite 49 für ein g-Molekel, so ergiebt sich

$$\lambda - p(v_0 - v_0') = a\left(\frac{1}{v_0'} - \frac{1}{v_0}\right)$$

(λ = Verdampfungswärme, v_0' = Volum der Flüssigkeit, v_0 = Volum des Dampfes, a = Konstante der van der Waalsschen Zustandsgleichung) und weiter:

Diese Gleichung ist, soviel mir bekannt, neu, trotzdem sie eine unmittelbare Konsequenz der Annahme bildet, dass die van der Waalssche Zustandsgleichung auch für Flüssigkeiten gilt.“

Bezüglich dieser Bemerkung lenke ich die Aufmerksamkeit auf eine Abhandlung von K. Fuchs: „Ein neues Element der Verdampfungswärme“ (Exners Repert. **26**, 345—349. 1890). In dieser Arbeit gelangt Fuchs zu der Fundamentalgleichung:

$$E = c\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right) + p(v_3 - v_1).$$

In dieser Gleichung ist E = Verdampfungswärme, v_1 = Volum der Flüssigkeit, v_2 = Volum des Dampfes, $c = a$ = Konstante der van der

Waalsschen Zustandsgleichung und also identisch mit obiger Beziehung von Nernst.

Nennen wir nun λ' die innere Verdampfungswärme, so haben wir $\lambda' = \lambda - p(v_3 - v_1)$ oder $\lambda' = c\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right) = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$, aber das ist gerade dieselbe Beziehung, welche ich in meiner Arbeit über die Flüssigkeiten und Dämpfe (1888) fand. Ich schreibe $\varrho = a(\delta_1 - \delta_2)$, wobei δ_1 die Densität in flüssigem und δ_2 die Densität in dampfförmigem Zustand darstellt (ϱ ist die Verdampfungswärme). Da nun $\delta_1 = \frac{1}{v_1}$ und $\delta_2 = \frac{1}{v_3}$ (bei Fuchs) oder $\delta_1 = \frac{1}{v_0}$, $\delta_2 = \frac{1}{v_0}$ (bei Nernst), und weiter $c = a$, sieht man sofort, dass die Beziehung von Nernst nicht neu war, da Fuchs dieselbe Beziehung schon im Jahre 1890 aufgefunden hat und weiter, dass Fuchs kein „neues Element“ gefunden hat, denn die Beziehung ist im wesentlichen dieselbe wie die von mir. Vielleicht kommt nun bald ein vierter mit der Bemerkung, dass er die Gleichung schon vor 1888 abgeleitet hat.

Ich habe die Sache darum unabhängig von der van der Waalsschen Zustandsgleichung behandelt, weil diese Gleichung für den flüssigen Zustand keine allgemeine Geltung hat.

Berichtigungen über meine Arbeit findet man in:

„Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie von G. und E. Wiedemann“ **13**, 371—373 (1889).

„Chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés par M. E. Mathias“ Paris 1890.

„Über eine Eigenschaft der Verdampfungswärme“. Von Dr. G. Bakker. Diese Zeitschrift **10**, 5 (1892).

Später habe ich in dieser Zeitschrift mehrmals auf meine Arbeit von 1888 hingewiesen.

Notiz über den Dissociationsgrad einiger Elektrolyte bei Null Grad.

Von

R. W. Wood.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die für den Dissociationsgrad gelöster Elektrolyte mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung ermittelten Werte sind stets etwas kleiner, als die aus dem Leitvermögen berechneten. M. Wildermann[1]) hat neuerdings durch Anwendung einer genaueren Methode für die Gefrierpunktsbestimmung die Unterschiede etwas vermindert und die Vermutung ausgesprochen, dass die Ursache der noch immer vorhandenen Abweichungen darin zu suchen sei, dass sich das Leitvermögen auf eine höhere Temperatur (18° oder 25°) bezieht.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Jahn habe ich daher die Leitfähigkeit einiger Salze und Säuren in Lösungen von verschiedener Konzentration bei 0° bestimmt, um den auf dieselbe Temperatur bezüglichen Dissociationsgrad zu ermitteln, es hat sich dabei ergeben, dass in verdünnten Lösungen der Dissociationsgrad von der Temperatur nahezu unabhängig ist.

Die Messungen wurden nach der Methode von Kohlrausch mit einem Arrheniusschen Widerstandsgefäss ausgeführt. Das Leitvermögen des mir zur Verfügung stehenden destillierten Wassers wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und in Rechnung gebracht. Die auf unendlich verdünnte Lösungen bezüglichen Leitfähigkeiten wurden teils mit Hilfe der gefundenen Temperatur-Koëffizienten aus den von Kohlrausch und Ostwald für 18° bezw. 25° angegebenen Werten berechnet; für die Säuren mit Hilfe des Kohlrauschschen Gesetzes ermittelt.

Die Resultate der mit Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid bei 0° ausgeführten Messungen sind folgende:

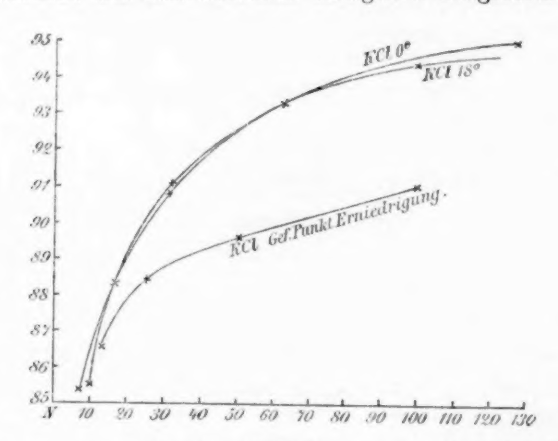
---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 358 (1894).

Kaliumchlorid 0°			Natriumchlorid 0°		
V	λ	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	V	λ	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$
1	61·10	78·53	1	44·59	68·60
2	62·49	80·30	2	48·00	73·85
4	64·46	82·78	4	50·76	78·09
8	66·47	85·44	8	53·31	82·02
16	68·70	88·30	16	55·36	85·17
32	70·66	90·82	32	57·20	88·00
64	72·60	93·32	64	59·13	90·77
128	73·90	94·99	128	60·10	92·46
256	75·30	96·79	256	61·13	94·06
512	75·90	97·56	512	62·43	96·05
1024	76·35	98·14	1024	63·70	98·00
∞	77·8	100	∞	65	100

V bedeutet das Volum der Lösungen, in dem ein Gramm-Molekulargewicht der Salze enthalten ist, λ die Leitfähigkeit und $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ den Dissociationsgrad bei 0°.

Trägt man die von mir für 0° und die von F. Kohlrausch für 18° erhaltenen Werte für den Dissociationsgrad als Ordinaten, die Werte von V als Abscissen in ein Koordinatennetz ein, so ergiebt sich eine nahezu vollständige Koincidenz der beiden Kurven, während die aus den Gefrierpunktserniedrigungen von M. Wildermann abgeleiteten Dissociationsgrade nicht unbeträchtlich kleiner sind, wie ein Blick auf das nebenstehende auf Kaliumchlorid bezügliche Diagramm beweist.



Die in den nachstehenden Tabellen für λ_∞ bei 0° eingetragenen Werte sind mit dem für die verdünntesten der untersuchten Lösungen gültigen Temperaturkoëffizient aus dem von Ostwald für 25° angegebenen Werten für λ_∞ berechnet.

Für Di- und Trichloressigsäure ergaben sich die folgenden Werte:

Dichloressigsäure $\frac{1}{\lambda}\frac{\lambda d}{dT} = 0{\cdot}0148$.

V	λ für 0°	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für 0°	λ für 25°		$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für 25°	Dissociationsgrad aus Gefrierpunkts-Erniedrigung
			Wood	Ostwald		
32	174	76·6	252·3	253·1	70·2	
64	194·2	85·5	—	290·7	80·5	74
128	207·9	91·5	317·4	317·5	88	84
256	216·1	95·2	—	337	93·4	
512	221·9	97·7	351·8	352·2	97·6	
∞	227	100	—	361	100	

Trichloressigsäure $\frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dT} = 0{\cdot}0149$.

V	λ für 0°	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für 0°	Wood	Ostwald	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für 25°	Dissociationsgrad aus Gefrierpunkts-Erniedrigung
32	206	91·7	324	323	90·1	88·1
64	211·9	94·3	333·5	332·8	93	94
128	216·6	96·4	341·5	341	95·3	
256	219·7	97·7	348·1	348	97	
512	221·9	98·7	353	353·7	98·8	
∞	224·7	100	—	358	100	

Zur Kontrolle wurde das auf unendliche Verdünnung bezügliche Leitvermögen für die beiden Säuren aus dem auf 0° bezüglichen Leitvermögen der $^1/_{512}$-normalen Lösungen ihrer Kaliumsalze, des Kaliumchlorids, sowie der Salzsäure nach dem Kohlrauschschen Gesetz berechnet. Es ergaben sich die beiden Werte

Dichloressigsäure $\lambda_\infty = 228$,
Trichloressigsäure $\lambda_\infty = 225{\cdot}2$,

die mit den in der Tabelle angegebenen Werten sehr angenähert übereinstimmen.

Der Dissociationsgrad der beiden Säuren ist wieder von der Temperatur nahezu unabhängig, so dass sich also die Vermutung von M. Wildermann nicht bestätigt hat; die Abweichungen zwischen den aus dem Leitvermögen und dem aus der Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten Dissociationsgrad bleiben bestehen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die Gefrierpunkte der verdünnten Lösungen noch ungenau. Wir wissen aus der schönen Untersuchung von Nernst und Abegg[1]), dass die genaue Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen nicht zu den einfacheren Aufgaben gehört.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 681 (1894).

Berlin, II. Chem. Institut der Universität, Juli 1895.

Referate.

22. Ein Nachtrag zu den Tabellen homogener Strukturen und Bemerkungen zu E. v. Fedorows Abhandlung über regelmässige Punktsysteme von W. Barlow (Zeitschr. f. Krystallogr. **25**, 86—91. 1895). Der Verf. bewerkstelligt einige Berichtigungen zu seiner früheren Abhandlung (**15**, 140) und setzt sich dann mit dem Genannten bezüglich einiger kritischer Bemerkungen des letzteren auseinander. *W. O.*

---

23. Über optisch-aktive Halogenverbindungen von P. Walden (Ber. **28**, 1287—1297. 1895). Während die früheren Versuche, aus optisch-aktiven Hydroxylverbindungen die entsprechenden Halogenverbindungen zu erhalten, fast regelmässig zu inaktiven Produkten geführt haben, ist es dem Verf. schon früher (**11**, 694) gelungen, derartige Abkömmlinge in aktiver Form zu erhalten. Er hat seitdem das Material in dieser Richtung sehr vermehrt, und eine ganze Reihe derartiger Umwandlungen bewerkstelligt. Es ist also gerechtfertigt, diese Möglichkeit als allgemein anzusehen; daher ist zur Erzeugung des Drehvermögens nur die Verschiedenheit der vier Gruppen am Kohlenstoff erforderlich, die spezifische Natur dieser Gruppen bestimmt nur Grösse und Richtung der Drehung.

W. O.

---

24. Über das Wesen des Färbeprozesses. Verteilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisierter Cellulose von G. von Georgiewics und E. Löwy (Sitzungsber. Wien. Ak. **104**, April 1895. 6 S.). Um die Frage zu entscheiden, ob die Struktur des zu färbenden Stoffes einen Einfluss auf die Färbfähigkeit habe, wurde Cellulose einerseits in Fasergestalt, andererseits aus der kupferammoniakalischen Lösung gefällt angewendet. Um die kleine chemische Veränderung, die bei dem letzten Verfahren eintritt, auszugleichen, wurden beide Proben „mercerisiert“, d. h. mit starker Natronlauge 1—4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dann ausgewaschen.

Bei den Versuchsfärbungen trat das Gleichgewicht etwa nach 40 Stunden ein; der Teilungskoëffizient C Flotte / C Faser war nicht konstant, dagegen das Verhältnis der dritten Wurzel der Konzentration in der Flotte zur Konzentration in der Faser, oder $\frac{\sqrt[3]{C \text{ Flotte}}}{C \text{ Faser}} = \text{konst.}$ Und zwar besteht diese Beziehung ebenso bei der Baumwolle, wie bei der gefällten Cellulose. Nur ist die Konstante im zweiten Falle etwa $^2/_3$ so gross, d. h. die gefällte Cellulose nimmt auf gleiches Gewicht gerechnet annähernd doppelt soviel Farbstoff unter sonst gleichen Umständen auf, wie die Faser.

Der Verf. sieht in diesen Thatsachen eine weitere Stütze der Ansicht, dass die Färbungen Adsorptionserscheinungen und nicht feste Lösungen sind, und führt zur Erhärtung derselben unter anderen auch Äusserungen des Ref. an. Ref.

möchte indessen doch die Auffassung als feste Lösungen für wahrscheinlicher halten. Die Verschiedenheit der Aufnahmekonstante spricht allerdings dagegen, doch könnte sie immerhin noch auf eine übriggebliebene chemische Verschiedenheit der beiden Präparate, oder auch auf die nicht vollständige Erreichung des Gleichgewichts bei der Baumwolle wegen allzuschwieriger Diffusion des Farbstoffes in der Faser zurückgeführt werden. *W. O.*

Bücherschau.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1893. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 49. Jahrgang. II. Abth. **Physik des Äthers,** red. von R. Börnstein. LIV und 900 S. Preis M. 30.—. III. Abth. **Kosmische Physik,** red. von R. Assmann. XLIV und 727 S. Preis M. 25.— Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1895.

Mit erfreulicher Schnelle sind dem ersten Teile der Fortschritte für das Jahr 1893 (**16,** 756) die beiden anderen Teile gefolgt, die den Jahrgang abschliessen. Hoffentlich darf man diesen Umstand als ein Zeichen dafür ansehen, dass die ungünstigen Verhältnisse, welche dem Fortbestand des wertvollen Unternehmens gefährlich zu werden drohten, endgültig überwunden sind.

Aus den vorliegenden Teilen ist dem Leser der Zeitschrift vorwiegend das elektrische Kapitel interessant, in dem die Elektrochemie allein 55 Seiten einnimmt. An den hierher gehörigen Referaten hat der Referent nichts zu erinnern gefunden; sie sind sachgemäss abgefasst und geben das Wesentlichste wieder, ohne eine Kritik in einem oder dem anderen Sinne anzustreben. Somit schliesst sich der vorliegende Jahrgang seinen Vorgängern würdig an und entspricht ihnen an Wert und Nutzbarkeit.

Wenn ein Wunsch ausgesprochen werden soll, so ist es der, den Titel „Physik des Äthers" für Optik, Thermik und Elektrik fallen zu lassen. Der Referent kann sich nicht damit befreunden, dass dem hypothetischen Äther, dessen Existenzberechtigung täglich fraglicher erscheint, eine so hervorragende Stelle angewiesen werden soll, am wenigsten in einem Werke, dessen erster Zweck die Aufzeichnung des Thatsächlichen ist. *W. O.*

Lehrbuch der Elektrochemie von Le Blanc. VIII und 226 Seiten. Leipzig. O. Leiner. 1896. M. 4.80.

Auch das vorliegende Werk ist ganz vom modernen Standpunkte aus geschrieben, mit dem der Verfasser durch seine Stellung und seine Mitarbeiterschaft auf das nächste verknüpft ist, und es kann unter den neuerdings über den gleichen Gegenstand erschienenen Werken als dasjenige bezeichnet werden, welches diesen Standpunkt am genauesten wiedergiebt. Wer also wünscht, sich in dieses Gebiet einführen zu lassen, wird in diesem Werke seine Rechnung finden. Die reichlichen Erfahrungen, welche der Verfasser beim Unterricht im Laboratorium und in der Vorlesung für den Vortrag des Gegenstandes zu machen Gelegenheit gehabt hat, sind der Darstellungsweise des Buches unzweifelhaft zu Gute gekommen, und es ist zu erwarten, dass es auf die Verbreitung der neugewonnenen Ansichten in weiteren, namentlich technischen Kreisen einen wohlthätigen Einfluss ausüben wird, so dass

sie auch hier zu den grossen Erfolgen führen, die sie auf rein wissenschaftlichem Boden bereits ergeben haben.

Sachlich hat der Referent nichts von Belang zu erinnern. Der Inhalt ist: Grundbegriffe der Elektrizitätslehre. Entwicklung der Elektrochemie bis zur Gegenwart. Theorie der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius. Die Wanderung der Ionen. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Elektromotorische Kräfte. Polarisation. Anhang: die gebräuchlichen galvanischen Elemente; die Akkumulatoren. An einzelnen Stellen finden sich neue Bemerkungen, insbesondere sei auf die Darstellung der Vorgänge im Akkumulator hingewiesen.

Da dem Referenten vom Verfasser freundlichst die Patenstelle an seinem Werke zugewiesen worden ist, muss er sich auf das Vorstehende und ein herzliches Glückauf beschränken. *W. O.*

Theorie elektrolytischer Vorgänge von F. Vogel. Encyklopädie der Elektrochemie, Bd. 2 VIII und 136 S. Halle a./S., W. Knapp, 1895. Preis M. 1.60.

Der Inhalt des vorliegenden Bändchens ist nach den Kapitelüberschriften: Maasseinheiten; Ohm-Kirchhoffs Gesetze; chemische Grundbegriffe; elektrolytische Leitung; Arbeit elektrolytischer Prozesse; sekundäre Vorgänge; Elektrolyse durch Wechselströme; elektrischer Lichtbogen. — Es ist, wie man sieht, ein ziemlich bedeutender Umfang von Gegenständen, der in einem sehr engen Raume abgehandelt wird; demgemäss kann auch die Behandlung der einzelnen Dinge nur ziemlich summarisch sein. Der allgemeine Standpunkt des Verfassers ist der der neueren Anschauungen, denen sich, wie es scheint, gegenwärtig alle Schriftsteller über elektrochemische Gegenstände mit verschwindenden Ausnahmen zugewendet haben; im grossen und ganzen sind diese Ansichten richtig wiedergegeben.

Was Einzelheiten anlangt, so findet sich im ersten Kapitel noch die gegenwärtig wohl von allen kompetenten Fachgenossen aufgegebene Ansicht, dass die elektrischen und magnetischen Massgrössen „absolute“ Einheiten seien, festgehalten. Zu S. 69 ist zu bemerken, dass die treibenden Kräfte bei der elektrolytischen Leitung nicht von Anziehungen der Elektroden herrühren, denn es ist elektrolytische Leitung ohne Elektroden möglich, sondern von dem Spannungsgefälle der an der Oberfläche des Leiters befindlichen elektrischen Ladungen. S. 97 findet sich die Bemerkung, es sei die Thomsonsche Regel an galvanischen Elementen geprüft und richtig befunden worden; hiervon ist das Gegenteil wahr, wie der Verfasser auch gleich selbst bemerkt. S. 27 und 28 sind die Gleichungen für das chemische Gleichgewicht unrichtig, indem die als Exponenten erscheinenden Molekularzahlen fehlen. — Endlich sollte heute nicht mehr, wie in dem Buche überall geschieht, das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 15·96 gesetzt werden; 15·88 oder besser 16·00 sind die einzigen Möglichkeiten, zwischen denen zu wählen ist. *W. O.*

Die Sekundär-Elemente. Auf Grundlage der Erfahrung, dargestellt von P. Schoop. II. Teil, enthaltend die Fabrikation von Blei-Sammlern. VII und 211 Seiten. Encyklopädie der Elektrochemie, Bd. 5, Halle a./S., W. Knapp. Preis M. 8.—.

Der Inhalt des zweiten Bandes des bereits früher (**17**, 566) erwähnten Werkes ist gemäss den Kapitelüberschriften der folgende: Fabrikation der Bleisammler;

das Zusammensetzen der Platten zu Elementen; verschiedene Plattenkonstruktionen; die Beleuchtung eines Privathauses mit Akkumulatoren; Anweisungen über die Aufstellung einer E.-P.-S.-Batterie; über verschiedene Zusätze, welche dem Elektrolyt gemacht worden sind; Bestimmung des Nutzeffektes von Akkumulatoren; Untersuchung der nach Faure hergestellten Akkumulatoren; Beleuchtungsanlage des Stadttheaters in Zürich. Es sind, wie man sieht, wieder einigermassen verschiedenartige Gegenstände zusammengebracht, und es macht den Eindruck, als wenn das Werk nicht aus einem Guss entstanden, sondern auf verschiedenen älteren und neueren Aufsätzen zusammengestellt worden sei; dieser Eindruck wird verstärkt durch die wörtliche Mitteilung der von einzelnen Firmen für die Behandlung ihrer Produkte gegebenen Vorschriften.

Abgesehen von diesem mehr äusserlichen Umstande lässt sich sagen, dass entsprechend der früher ausgesprochenen Erwartung der vorliegende praktische Teil des Werkes eine grosse Anzahl wertvoller Hinweise und Angaben enthält, welche auch für die Durchführung der noch ausstehenden vollständigeren wissenschaftlichen Theorie des Bleisammlers von Bedeutung sein werden. In dieser Beziehung soll insbesondere auf die beiden vorletzten Kapitel hingewiesen werden.

Der Band ist ziemlich reichlich mit Figuren ausgestattet, von denen die meisten ihrem Zweck entsprechen. Aus Bildern, wie Figur 134, Seite 199 und Fig. 138, Seite 204 dürfte indessen schwerlich viel Belehrung zu entnehmen sein.

W. O.

Die Einrichtung elektrischer Beleuchtungsanlagen für Gleichstrombetrieb von Dr. Carl Heim. 2. Aufl. XVII und 654 S. Leipzig, O. Leiner 1896. M. 10.—

Das allgemein verständlich geschriebene Werk unterrichtet den Leser über alle Einzelheiten, die für den im Titel genannten Zweck in Frage kommen. Nach einer Einleitung, welche die Grundbegriffe der elektrischen Energie und des Stromes in anerkennenswert einfacher und sachgemässer Weise auseinandersetzt, wird die Erzeugung des Stromes (Dynamo- und Betriebsmaschinen) und seine Aufspeicherung (Akkumulatoren) behandelt. Alsdann folgt nach einer gleichfalls leichtverständlichen Darlegung der photometrischen Grundbegriffe die Beschreibung der Bogen- und der Glühlampen. Es folgt ein Kapitel über Schaltungen, über die Berechnung und die technische Ausführung der Leitungen, an die sich die Beschreibung der zahlreichen Hilfsapparate schliesst. Die Wartung der Anlagen bei normalem Betriebe und die Beseitigung von Fehlern und Störungen bildet einen weiteren Abschnitt; es folgt die Beschreibung der Elektrizitätszähler, und eine sehr eingehende Darlegung der Projektierung von Anlagen und der Kostenaufmachung schliesst das Werk ab.

Wie aus dieser Inhaltsangabe ersichtlich, findet derjenige, welcher einer elektrischen Anlage bedarf und selbst über diese urteilen will, ausreichende Belehrung über alle wesentlichen Punkte. Die Darstellung lässt sich durchweg loben; sie ist schlicht und verständlich, ohne, soviel der Ref. sich hat überzeugen können, wissenschaftliche Strenge vermissen zu lassen. Die überall vorhandene unmittelbare Beziehung auf die heutige Technik, unter Fortlassung des Veralteten, bedingt zwar, dass vieles der Veränderung Unterworfene hat aufgenommen werden müssen. Doch wird gerade dadurch auch der Experimentator darauf ge-

führt, sich der gegenwärtig so mannigfaltig ausgebildeten Hilfsmittel der Technik, wie Leitungs- und Isoliermaterial, Taster u. dergl. auch für seine wissenschaftliche Arbeit ausgiebiger zu bedienen, als heute noch meist üblich ist. Ueber solche Dinge enthält aber das Buch alle nur wünschenswerte Auskunft. *W. O.*

Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrier- und Siedepunktsmethode von G. Fuchs. 41 S. mit 18 Figuren. Leipzig, W. Engelmann, 1895. Preis kart. M. 1.20.

Der vom Ref. bei einer früheren Gelegenheit ausgesprochene Wunsch nach einer handlichen und nur das notwendige berücksichtigenden Anweisung zur praktischen Ausführung der Beckmann'schen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung findet sich in dem vorliegenden Bändchen auf das beste erfüllt. Der Verfasser ist als Assistent Beckmanns am besten in der Lage, genau das Verfahren zu beschreiben, wie es sich in den Händen seines Schöpfers gestaltet hat, und welche Umstände sich beim Unterricht dem Anfänger gegenüber am ersten als Schwierigkeiten geltend machen. Daher wird ein jedes Laboratorium, in welchem diese Methoden benutzt werden (denn es giebt wirklich auch noch heute Laboratorien, in denen dies nicht der Fall ist!), am besten thun, mit den Apparaten gleichzeitig diese authentische Anweisung zu ihrer Benutzung anzuschaffen.

W. O.

Anleitung zum Glasblasen von H. Ebert. 2. umgearb. Aufl. VIII und 104 S. Leipzig, J. A. Barth. 1895. Preis M. 2.—.

Die erste Auflage dieses Werkes, welche wesentlich als eine Übersetzung nach Shenstone erschien, ist bereits (**2**, 112) angezeigt worden, und es kann hier auf jene Besprechung verwiesen werden, was die Nützlichkeit der in Rede stehenden Kunst anlangt. In der vorliegenden neuen Auflage ist nur wenig von der früheren übrig geblieben; das Buch stellt sich wesentlich als ein neues und eigenes Werk des Verfassers dar. Wesentliche Vorzüge der neuen Ausgabe sind zunächst eine systematische Anordnung des Stoffes in fünf Übungsstufen von steigender Schwierigkeit, sodann genaue Angaben über Graduieren und Ätzen, die früher fehlten.

In seiner neuen Gestalt lässt sich das Buch noch mehr empfehlen, als die erste Ausgabe, und es wird sich jedem Arbeiter auf unserem Gebiete als ein klarer und zuverlässiger Ratgeber erweisen. *W. O.*

Ehrenpreis der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft.

Der aus den Herren Geheimräten Hittorf, Wiedemann und Wislicenus und dem Vorsitzenden W. Ostwald bestehende Ehrungsrat der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft hat den diesjährigen Preis der Gesellschaft dem Herrn **Dr. W. Borchers** zugesprochen.

Ueber Lumineszenz von reinen anorganischen Körpern und von festen Lösungen[1].

Von

E. Wiedemann und **G. C. Schmidt**.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass eine Reihe in der Natur vorkommender Körper, wie Flussspat u. a., ferner viele organische Farbstoffe in Lösungen unter dem Einfluss des Lichts zu leuchten vermögen. Um die Erforschung dieser Erscheinungen, welche zu den „Lumineszenzerscheinungen" gehören, d. h. zu den Lichterscheinungen, die intensiver sind, als der Temperatur des Körpers entspricht, haben sich namentlich G. Stokes, Ed. Becquerel, Ed. Hagenbach, E. v. Lommel, Lecoq de Boisbaudran und andere grosse Verdienste erworben. Gesetzmässigkeiten, mit Ausnahme der vielumstrittenen Stokesschen Regel, sind jedoch leider bis jetzt nur in beschränktem Masse aufgefunden wurden.

Während bisher die meisten Forscher sich fast ausschliesslich mit flüssigen Lösungen beschäftigt haben, haben wir uns die Frage vorgelegt, ob auch feste Lösungen zu lumineszieren vermögen; diese Frage konnte, wie im nachfolgenden nachgewiesen werden soll, bejaht werden, wir haben dabei eine Reihe prachtvoll lumineszierender Körper gefunden, welche die am schönsten fluroreszierenden flüssigen Lösungen in den Schatten stellen[2].

---

[1] Ausführliche Mitteilungen über die hier kurz mitgeteilten Versuche und Resultate finden sich Wied. Ann. **54**, 604 und **56**, 202 (1895).

[2] Röhren mit den am schönsten unter den Kathodenstrahlen fluoreszierenden Körpern wie $CaSO_4$ mit einer Spur $MnSO_4$, $MgSO_4$ oder $ZnSO_4$ mit etwas $MnSO_4$, $Na_2SO_4 + xMnSO_4$, $CdSO_4$ u. s. w. mit eingeschmolzenen Platinelektroden können zum Gebrauch fertig vom hiesigen Universitätsmechaniker Böhner zum Preise von je M. 2.50 bezogen werden.

Da sich im Verlauf unserer Untersuchung sehr bald herausstellte, dass das Leuchten namentlich unter den Kathodenstrahlen zusammenhängt mit chemischen Prozessen, also eine Chemilumineszenz ist, so musste unsere Aufgabe insofern etwas erweitert werden, als es galt, das Wesen dieser chemischen Vorgänge zu ergründen.

A. Kriterien, welche zu gunsten einer Chemilumineszenz sprechen.

Auf Grund einer Reihe von Kriterien, die im nachfolgenden kurz behandelt werden sollen, lässt sich in den meisten Fällen eine Entscheidung darüber fällen, wann das Leuchten von physikalischen und wann es von chemischen Prozessen herrührt.

a. Das zunächstliegende dieser Unterscheidungsmerkmale dürfte die Art des Abklingens nach der Erregung sein. Ein sehr langes Nachleuchten lässt eine Chemilumineszenz als höchst wahrscheinlich erscheinen.

b. Ist ferner bei einer Reihe von Versuchen mit derselben Substanz die Intensität des ausgesandten Lichtes nach dem Aufhören der erregenden Strahlen zu einer bestimmten Zeit gleich, sind aber ihre Änderungen mit der Zeit von der Zeitdauer der Erregung und anderen Umständen abhängig, so weist dies auf Umänderungen des untersuchten Körpers durch die Belichtung hin, die dann während der Rückbildung zum Leuchten Veranlassung geben.

c. Einen äusserst wichtigen Anhalt, um zu entscheiden, ob in einem speziellen Falle das Leuchten während der Belichtung von chemischen Prozessen herrührt, haben wir in der Thermolumineszenz, d. h. in der Lichtentwickelung eines Körpers nach vorheriger Belichtung beim Erhitzen weit unter der Glühtemperatur.

Ein Körper sei bei einer niedrigen Temperatur durch auffallende Strahlen zum Leuchten erregt worden, und das Licht sei allmählich ganz oder doch fast ganz verschwunden; flammt dasselbe wieder auf, wenn der Körper erwärmt wird, so müssen wir annehmen, dass die Lichtentwickelung von chemischen Prozessen herrührt. Denn, wenn er schon an sich höchst unwahrscheinlich ist, dass die dem Energieinhalt entsprechenden oscillatorischen Lumineszenzbewegungen Minuten, Stunden, ja Tage lang sich erhalten, so ist es doppelt unwahrscheinlich, dass sie in einem latenten Zustande vorhanden sind. Das letztere müsste aber der Fall sein, wenn ohne chemische Umsetzungen bei einer Erwärmung ein Aufleuchten auftritt.

d. Ferner haben wir eine weitere Art der Lumineszenz aufgefunden, die Lyolumineszenz. In gewissen Fällen tritt beim Lösen von

Substanzen eine Lichtentwickelung auf, nachdem sie vorher bestrahlt worden sind, während sie eine solche ohne Bestrahlung nicht zeigen. Die bestrahlten Körper sind also sicher chemisch verändert worden.

e. In einigen Fällen wird die Annahme einer Chemilumineszenz noch dadurch gestützt, dass an den bestrahlten Substanzen Farbenänderungen auftreten. Dieselben gehen manchmal ohne weiteres, manchmal erst beim Erwärmen unter Lichtentwickelung allmählich zurück.

f. Ferner deutet eine Tribolumineszenz der vorher bestrahlten Körper, d. h. ein Leuchten beim Reiben, Zerbrechen, auf chemische Umwandlungen hin.

g. Auch die Beziehung zwischen der Intensität des erregenden und des erregten Lichtes kann zu unserem Zweck verwandt werden. Im allgemeinen sind beide einander proportional und zwar bei der Chemilumineszenz, so lange die umgewandelte und nachher sich zurückverwandelnde Menge der Ausgangssubstanz klein ist im Verhältnis zur gesamten umwandelbaren Menge. Ist dies aber nicht der Fall, so muss bei wachsender Intensität des erregenden Lichtes die Intensität des erregten Lichtes sich einem Maximum nähern, indem die gleichen Zunahmen in der Intensität des auffallenden Lichtes immer kleineren Mengen von umgewandelter Substanz entsprechen.

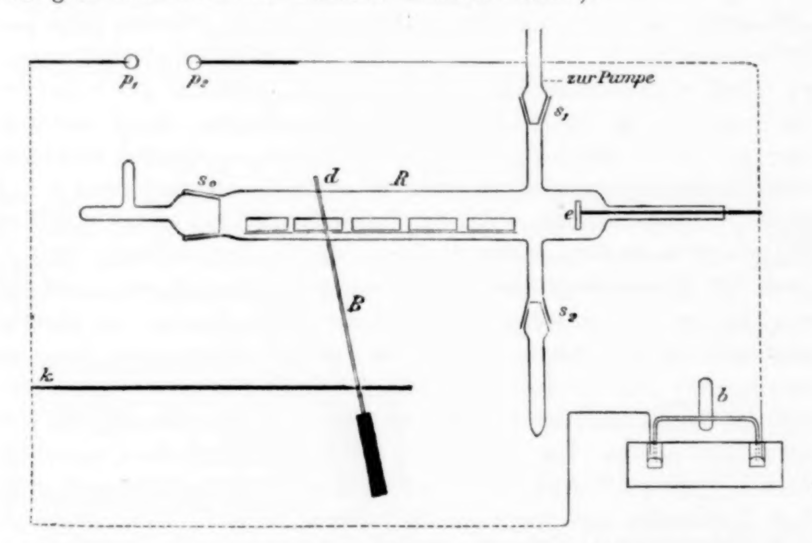
Die im nachfolgenden mitgeteilten Beobachtungen werden für eine grosse Zahl anorganischer Substanzen zeigen, dass ihr Leuchten unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen, und wahrscheinlich auch unter dem Einfluss des Lichts und der Entladungsstrahlen (S. 543), mit chemischen Prozessen verbunden ist.

B. Apparat.

Die Substanzen, welche dem Einfluss der Kathodenstrahlen ausgesetzt werden sollten, befanden sich in einem 37 cm langen und 3·2 cm weiten Glasrohr R (vgl. Figur), das an seinem einen Ende durch den eingeschliffenen und durchbohrten Stöpsel s_0 verschlossen war. An den Stöpsel war ein Glasrohr mit einem T-Stück angeschmolzen, um ihn leicht herausdrehen zu können. Durch den Schliff s_1 war R mit der Luftpumpe verbunden. Zum Einlassen von Luft in das ausgepumpte Rohr R wurde der Schliff s_2 herausgezogen.

Die Substanzen befanden sich meist in kleinen Pappkästchen; eine grössere Zahl derselben bis zu 7 wurde auf einem Glimmerstreifen durch s_0 in das Rohr R eingeschoben.

Zur Erzeugung kräftiger Kathodenstrahlen war auf Grund der von H. Ebert und E. Wiedemann in den letzten Bänden von Wied. Ann mitgeteilten Erfahrungen folgende Anordnung getroffen. Das Rohr *R* enthielt nur eine Elektrode *e*, die andere war durch einen Kupferdraht *d* hervorgerufen, der sich an einem isolierenden Griff auf einem isolirten mit einer Klemmschraube versehenen Metallstab *k* verschieben liess. Manchmal wurde unter *d* ein Stanniolblatt gelegt. Die Elektroden *e* und *k* waren mit den Polen p_1 und p_2 einer 20plattigen Influenzmaschine von Töpler[1]) verbunden, die in einem Nebenzimmer stand und deren Polkugeln etwa 1 cm von einander entfernt waren[2]).



Bei dieser Anordnung entwickeln sich die Kathodenstrahlen bez. ihnen nahe verwandte Gebilde schon bei ziemlich hohen Drucken (bis zu mehreren mm). Sie sind ausnehmend kräftig. Es ist daher möglich, viele Substanzen zu untersuchen, die infolge ihrer Flüchtigkeit das gewöhnlich bei Versuchen mit Kathodenstrahlen benutzte Vakuum verderben würden; so vor allem organische Verbindungen, ferner Körper, die sich bei sehr niedrigem Druck zersetzen, wie wasserhaltige Salze. Letztere zerfallen freilich, wenn man die Kathodenstrahlen eine Zeit lang wirken lässt.

[1]) Die Influenzmaschine war aus Mitteln angeschafft, die der Elisabeth Thompson Fund bewilligt hatte.

[2]) Die Erscheinungen sind auch schon sehr schön sichtbar, wenn man eine kleine Influenzmaschine oder ein Induktorium anwendet. Dem Rohr *R* wird dann eine Funkenstrecke parallel geschaltet.

Zur Prüfung auf Thermolumineszenz wurden die Substanzen, nachdem sie den Kathodenstrahlen ausgesetzt waren, in ein erwärmtes Reagierrohr geworfen.

C. Untersuchte Substanzen.

Mit Hilfe dieses Apparates wurde eine grosse Anzahl von organischen und anorganischen Substanzen teils im reinen Zustande, teils nach Hinzufügung von geringen Mengen eines zweiten Körpers untersucht. Diese geringen Zusätze üben, wenn sie in die Hauptsubstanz eindringen, also mit ihr eine „feste Lösung" im Sinne van't Hoffs[1]) bilden, oft einen ganz ausnehmend grossen Einfluss auf die Farbe des Lumineszenzlichtes aus.

Darstellung der lumineszierenden Körper.

1. Gewinnung der Ausgangssubstanzen.

Da es uns darauf ankam, möglichst zuverlässige Resultate über die Farbe des ausgesandten Lichtes zu erhalten, so haben wir die untersuchten Substanzen, namentlich diejenigen, die dazu bestimmt waren, die Zusätze aufzunehmen, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen.

Die Ausgangspräparate waren teils von Schuchardt, Merck u. a. als purissima bezogen. Sie wurden stets zunächst auf Verunreinigungen geprüft; konnten keine solchen analytisch nachgewiesen werden, so wurden die Substanzen direkt nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisieren benutzt. Da wir meistenteils die Beobachtung mit zwei Präparaten verschiedener Herkunft gemacht haben, so dürften die Kathodolumineszenzfarben, welche wir nach möglichster Reinigung bei den einzelnen Substanzen beobachtet haben, höchst wahrscheinlich den reinen Substanzen zukommen.

Als feste Lösungsmittel für die Zusätze haben wir hauptsächlich benutzt: $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $CdSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, ferner Al_2O_3, $CaFl_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$.

2. Gewinnung der festen Lösungen.

Dass Mangansulfat, wenn es in geeigneter Weise in Calcium-, Zink- oder Magnesiumsulfat eingebettet wird, unter den Kathodenstrahlen leuchtet, folgt bereits aus Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran[2])

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 322 (1890).

[2]) Compt. rend. **101** (1885); **103** (1886); **104** (1887), an verschiedenen Stellen.

Über die Darstellung teilt er nur mit, dass sie nach dem Verfahren von W. Crookes[1]) hergestellt seien. Die einzige Bemerkung von Crookes, welche wir haben finden können, lässt vermuten, dass Lecoq de Boisbaudran festes Mangansulfat mit einem grossen Überschuss von Calciumsulfat vermischt, das Gemenge mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und darauf stark geglüht hat. Wenigstens haben wir nach diesem Verfahren ein lumineszierendes Präparat gewinnen können. Nach unserer Auffassung entsteht hierbei eine feste Lösung von Mangansulfat in Calciumsulfat. Die Schwefelsäure löst das Mangansulfat auf und bringt es in innige Berührung mit dem $CaSO_4$. Das letztere wird noch durch das heftige Glühen gefördert; denn nach den Versuchen von Spring[2]) u. a. vermögen zwei Substanzen durch anhaltendes Erhitzen noch weit unterhalb ihrer Schmelztemperatur ineinander zu diffundieren.

War unsere Auffassung richtig, so mussten sich dieses und analoge Präparate viel homogener und daher schöner auf nassem Wege darstellen lassen und zwar nach folgendem Verfahren: Wird Calciumchlorid durch eine Lösung von Mangansulfat in Schwefelsäure niedergeschlagen, so entsteht Calciumsulfat, das geringe Mengen von Mangansulfat mit niederreisst. Für einen dem eben beschriebenen analogen Vorgang, nämlich die Fällung von $BaSO_4$ bei Gegenwart von einem Eisensalz, ist von Schneider[3]) bewiesen worden, dass von dem gefällten $BaSO_4$ Eisensulfat in Form einer festen Lösung eingeschlossen wird. Leider ist die vom Calciumsulfat aufgenommene Menge von Mangansulfat zu klein, als dass auf analytischem Wege aus den eingeschlossenen Mengen bewiesen werden könnte, dass wir es hier ebenfalls mit einer festen Lösung zu thun haben; da sich aber $BaSO_4$ und $CaSO_4$ vollkommen analog verhalten, so dürfte der obige Schluss gerechtfertigt sein. Dass beim Fällen auch anderer Substanzen aus der Lösung häufig feste Lösungen entstehen, scheint uns die jedem Chemiker bekannte Thatsache zu erklären, dass die letzten Reste einer in Wasser löslichen Substanz sich aus einem Niederschlag so schwer entfernen lassen.

Bei den in Wasser löslichen Substanzen wurde in etwas anderer Weise verfahren. Beispielsweise lumineszierte Zinksulfat mit einer Spur Mangansulfat prachtvoll rot. Zur Darstellung dieser Substanz wurden beide Körper in dem gewünschten Verhältnis miteinander in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft. Da beide Körper miteinander isomorph

---

[1]) Chem. News. **52**, 46 (1885).

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 65 (1891).

[3]) Diese Zeitschr. **10**, 425 (1892).

sind, so bilden sie ebenfalls nach der Auffassung von van't Hoff miteinander eine feste Lösung, allerdings zunächst nur bei Gegenwart des Krystallwassers. Wird durch starkes Erhitzen das letztere entfernt, so bleiben die Molekeln des Mangansulfats voneinander getrennt und zwischen die des Zinksulfats eingebettet. Sie sind daher genau in demselben Zustand wie eine in einem flüssigen Körper gelöste Substanz, bei dem ja ebenfalls die Molekeln des gelösten Körpers von den ihnen gleichartigen weit entfernt sind[1]). Dass in dem angeführten Beispiel thatsächlich eine Lösung des Mangansulfats stattgefunden hat und kein mechanisches Gemenge von Zinksulfat mit Mangansulfat vorliegt, geht auf das unzweideutigste aus der Kathodolumineszenzfarbe hervor; denn während $MnSO_4$ überhaupt nicht und $ZnSO_4$ weiss leuchtet, zeigt das aus beiden zusammengesetzte Präparat eine prachtvolle rote Lumineszenz.

Sind schliesslich sowohl das feste Lösungsmittel, als auch der zu lösende Körper in Wasser unlöslich, so werden sie beide zu gleicher Zeit durch das gemeinsame Reagens niedergeschlagen. Calciumphosphat mit einer Spur Manganphosphat fluoresziert intensiv gelb. Man stellt diese Substanz so dar, dass man Calciumchlorid, das eine geringe Menge Manganchlorid enthält, durch phosphorsaures Natrium fällt und das überschüssige phosphorsaure Natrium durch Auswaschen mit Wasser entfernt.

Die Darstellung all dieser Substanzen, welche intensiv fluoreszieren, ist so einfach, dass man sich bequem eine grössere Anzahl in einem Tage darstellen kann.

D. Kathodolumineszenz und damit zusammenhängendes Nachleuchten und Thermolumineszenz.

I. Einfache anorganische Körper.

Die im nachfolgenden aufgeführten anorganischen Körper haben wir der Übersichtlichkeit wegen in drei Gruppen geteilt, nämlich in solche, welche 1. unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen eine sichtbare oder leicht durch Reaktionen nachweisbare chemische Zersetzung zeigen, 2. sich scheinbar nicht zersetzen, bei denen man aber aus den oben mitgeteilten Merkmalen, dem Nachleuchten, der Thermolumineszenz u. s. w. schliessen musste, dass eine Veränderung in den Molekeln eingetreten war, 3. Körper, bei denen eine Lumineszenz irgend einer Art nicht zu beobachten war.

---

[1]) Vgl. S. E. Lindner und H. Picton, Journ. chem. Soc. **67**, 67—74 (1895).

1. Körper, die unter den Kathodenstrahlen eine sichtbare Zersetzung zeigen.

Hierhin gehören die Haloïdsalze der Alkalimetalle: *NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, LiCl, LiBr, LiJ, NaFl, KFl, LiFl*; Haloïdsalze des Silbers, Quecksilbers und Bleis.

Lässt man auf diese Körper die Kathodenstrahlen längere Zeit einwirken, so färben sie sich, während gleichzeitig die Lumineszenz schwächer wird, intensiv braun, schwarz oder blau, sie zeigen eine Nachfarbe, eine Thatsache, die für das Chlorsilber schon seit längerer Zeit bekannt ist und für die Haloïdsalze der Alkalimetalle zuerst von E. Goldstein[1]) näher beschrieben worden ist. Aus den chemischen Reaktionen der neu entstandenen Substanzen lässt sich mit vollständiger Sicherheit schliessen, dass unter den Kathodenstrahlen Subchloride bez. Subbromide, Subjodide entstehen, die sich bei Zutritt von feuchter Luft, besonders leicht beim gleichzeitigen Erhitzen oder beim Lösen in Wasser, in Alkalihydrat und Alkalichlorid, bez. -bromid, -jodid umsetzen. Ähnliche Prozesse spielen sich auch wohl bei den Quecksilber-, Blei- und Silberhaloïdsalzen ab.

In der nachfolgenden Tabelle haben wir die hierhin gehörigen Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 1[2]).

Substanz	Fluoreszenzfarbe	Nachleuchten	Thermolumineszenz	Nachfarbe
Fluornatrium	rötlich	—	—	rötlich
Chlornatrium	weisslich	schwach	hellblau	rotbraun
Bromnatrium	blauweiss	„	schwach	rosalila
Jodnatrium	weiss	„	hell	braun
Fluorkalium	violett	—		bläulich
Chlorkalium	weiss	schwach	schwach violett	dunkelviolett
Bromkalium	hellgrün		hell	blau
Jodkalium	„	—	schwach	blaugrün
Quecksilberchlorür	orange	—	—	schwarz
Quecksilberjodid	gelb	—	—	„
Silberchlorid	grün	—	—	„
Silberbromid	blauviolett	—	—	„
Silberjodid	„	—	—	„
Bleibromid	gelb	—	—	„
Bleijodid	prachtvoll grün	—	—	braun

Bei den Alkalisalzen ist vielfach die Farbe der Thermolumineszenz eine andere als die der Kathodolumineszenz. Die erstere kommt dem unveränderten Körper als solchem zu, bez. sie entspricht

[1]) Wied. Ann. **54**, 371 (1895).

[2]) Ein — bedeutet, dass die betreffende Erscheinung nicht zu beobachten war.

der Umwandlung desselben in das Subchlorid, während die Thermolumineszenz mit der ihr eigenen Farbe bei der chemischen Umsetzung des Subchlorids in das Alkalihydroxyd auftritt. Einige von diesen Subchloriden zeigen auch beim Lösen eine sehr schöne Lumineszenz.

2. Anorganische Körper, die sich unter den Kathodenstrahlen scheinbar nicht zersetzen.

In diese Gruppe gehören die meisten anorganischen Körper. Es sind darunter manche, die eine prachtvolle Lumineszenz zeigen, wie das Bleisulfat (intensiv violett), Quecksilberbromür (orange), Sidotsche Blende (Schwefelzink) u. a.

Aus einer grossen Anzahl von Einzelbeobachtungen haben wir folgenden Satz ableiten können: Im allgemeinen ist die Lumineszenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche. Das Säureradikal ist nur von Einfluss auf die Intensität des Lichtes. Dass einzelne Salze desselben Metalles leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradikal zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Kadmiumsalze, die Uransalze etc., von denen einige in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 2. Kadmiumsalze.

Dieselben leuchten weiss und gelb.

Substanz	Lumineszenz	Nachleuchten	Thermolumineszenz
Kadmiumjodid	blendend weiss	schwach	etwas
Kadmiumsulfat	intensiv gelb	lange	intensiv gelb
Kadmiumbromid	weiss	etwas	—
Kadmiumoxyd	—	—	—
Kadmiumnitrat	—	—	—
Kadmiumkarbonat	—	—	—

Tabelle 3. Uransalze.

Substanz	K. L.[1]	Ph. L.[2]
Uranacetat	grün	grün
Urannitrat	„	„
Urancalciumphosphat	„	„
Uransulfat	„	„
Urantartrat	—	—
Uranoxalat	—	—
Uranborat	—	—
Urancitronat	—	—
Uranoxydhydrat	—	—

Dieselben leuchten, wenn sie dies überhaupt thun, sowohl unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen, wie unter demjenigen des Lichtes grün.

[1]) K. L. = Kathodolumineszenz. [2]) Ph. L. = Photolumineszenz.

3. Körper, die keine Lumineszenz zeigen.

Da dieselben bis jetzt nur von untergeordnetem Interesse sind, so verweisen wir in Betreff derselben auf unsere Abhandlung in Wied. Ann. **56**, 208.

II. Feste Lösungen.

1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Lumineszenzfarbe.

Eine Reihe von Beispielen, an denen der Einfluss des festen Lösungsmittels auf die Lumineszenzfarbe der „festen Lösungen" erkannt werden kann, enthält die folgende Tabelle, die sich auf Lösungen von Mangansulfat bezieht. In derselben haben wir gleichzeitig die Kathodo-, Thermolumineszenz- und Nachleuchtefarbe der reinen Lösungsmittel angegeben, um zu zeigen, welch starke Veränderungen die Eigenschaften derselben durch Hinzufügung von geringen Mengen einer zweiten Substanz erfahren. Ein anderes sehr schlagendes Beispiel bildet $CaFl_2$ mit $MnFl_2$-Zusatz.

Tabelle 4.

Substanz	Temp. des Trocknens	Kathodolumineszenz	Nachleuchten	Thermolumineszenz
$CaSO_4$	180°	schwach gelbrötlich	—	—
$CaSO_4 + xMnSO_4$[1]	180	intensiv grün	stark grün	intensiv grün
$SrSO_4$	150	nichts	—	—
$SrSO_4 + xMnSO_4$	150	hellrötlich	etwas	etwas
$BaSO_4$	150	schwach dunkelviolett	—	—
$BaSO_4 + xMnSO_4$	150	dunkelblau	schwach	sehr schwach
$MgSO_4$	200	rot	etwas	schwach
$MgSO_4 + 1\% MnSO_4$	200	intensiv dunkelrot	lange	intensiv rot
$ZnSO_4$	200	hell weiss	lange	weiss
$ZnSO_4 + 1\% MnSO_4$	200	intensiv rot	sehr lange	sehr stark rot
Na_2SO_4	200	bläulich	schwach	hell
$Na_2SO_4 + 0{\cdot}5\% MnSO_4$	200	intensiv bräunlich gelb	stark	hellgelb
$CdSO_4$	200	gelb	lange	hellgelb
$CdSO_4 + 1\% MnSO_4\%$	200	intensiv gelb	sehr lange	intensiv gelb
$CaFl_2$	200	schwach bläulich	sehr schwach	schwach
$CaFl_2 + xMnFl_2$ (zum Teil zersetzt)	200	intensiv grün	lange	intensiv grün

Aus der Tabelle ergiebt sich:

Die Lumineszenzfarbe ist in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängig.

---

[1]) „x" bedeutet einen kleinen Bruch.

Besonders charakteristisch ist das in der Tabelle zusammengestellte Verhalten des Mangansulfats in den verschiedenen Lösungsmitteln. In $CaSO_4$ ist die Lumineszenzfarbe grün, in $ZnSO_4$ rot, in $SrSO_4$ hellrötlich, in Na_2SO_4 bräunlich-gelb etc.

Die Erscheinung lässt sich mit der Änderung der Absorptionsspektra und der Fluoreszenzfarbe in verschiedenen Lösungsmitteln unter dem Einfluss des Lichtes zusammenstellen. Erstere sind ja z. B. beim Jod ausnehmend verschieden, letztere ändern sich ebenfalls bei verschiedenen organischen Substanzen nicht unbedeutend[1]).

2. Einfluss des Erhitzens der Substanzen bei der Darstellung auf die Farbe des ausgesandten Lichtes.

Ein Erhitzen der Substanzen vor der Untersuchung wirkt in doppelter Weise:

1. Durch das Erhitzen werden die Substanzen im allgemeinen dichter, bezw. in andere physikalische Modifikationen übergeführt oder
2. chemisch verändert.

In beiden Fällen kann die Farbe des Leuchtens durch das Erhitzen wesentlich verändert werden.

1. Änderung der Lumineszenzfarbe infolge von physikalischen Veränderungen.

Als Beispiel hierfür führen wir das Strontiumsulfat an. Dasselbe ist bei 100° getrocknet wasserfrei; es kathodolumineszierte schwach rosa, nach kurzem Erhitzen auf 800° traten einige blaue Stellen auf, nach anhaltendem Glühen leuchtete das ganze Präparat blau. Die Erscheinung erklärt sich, wenn man bedenkt, dass durch das Erhitzen das Strontiumsulfat dichter wird, also in eine andere physikalische Modifikation übergeht.

Ähnliche Unterschiede zeigen noch manche andere Substanzen im geglühten und ungeglühten Zustand: $Na_2SO_4 + x\,MnSO_4$ ungeglüht lumineszeiert rotorange, geglüht mehr gelborange, $ZnSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$ ungeglüht gelbrot, geglüht rot, $MgSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$ ungeglüht gelblichrot, geglüht dunkelrot. Es lässt sich daher mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass, wo nach Erhitzen der Präparate, ohne dass dabei chemische Veränderungen in dem Molekül eintreten, die Kathodolumineszenzfarbe eine andere wird, dort sicherlich physikalische Umänderungen stattgefunden haben. Dieser Satz gilt jedoch nicht umgekehrt, denn wir haben zahlreiche Beispiele dafür gefunden, dass trotz

---

[1]) Vergl. u. a. O. Knoblauch, Wied. Ann. 54, 193 (1895).

längerem Erhitzen auf höhere Temperatur und damit vermehrter Dichte keine Farbenänderung eintrat.

2. Änderung der Lumineszenzfarbe infolge chemischer Veränderungen. Beispiele für den zweiten Fall liefern:

a. Einige wasserhaltige Salze. Kadmiumsulfat, gelinde getrocknet, so dass es noch etwas Wasser einschliesst, kathodolumineszіert schwach rosa; sobald alles Wasser vertrieben ist, leuchtet das Präparat prachtvoll gelb.

b. Andere Beispiele lassen sich auch aus der Gruppe der festen Lösungen entnehmen.

$CaSO_4 + 2H_2O + xMnSO_4$ z. B. kathodolumineszіert schwach rosa, nach gelindem Erhitzen, bis der Wassergehalt vertrieben ist, tritt eine prachtvolle grüne Farbe auf. Ähnliche Farbenwechsel finden sich bei den Aluminaten.

3. Einfluss des Erhitzens der Präparate auf das Nachleuchten.

Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Diese Regel gilt ausnahmslos.

Von den vielen hierhingehörigen Beispielen führen wir die folgenden an.

Tabelle 4.

Substanz	Temperatur	K. L.	Nl.	Th. L.
Zinksulfat	130°	schwach weiss	Spur	—
	200	heller weiss	stärker	weisslich
	Rgl.	sehr hell weiss	stärker als die vorhergeb.	sehr hell
$ZnSO_4 + 1\% MnSO_4$	100 [1]	prachtvoll rot sehr intensiv	sehr schwach	kaum wahrzunehmen
	200	prachtvoll rot sehr intensiv	„ „	kaum wahrzunehmen
	400	prachtvoll rot sehr intensiv	stark	stark
	Rgl.	prachtvoll rot sehr intensiv	sehr stark	sehr stark
$CaSO_4 + xMnSO_4$	200	intensiv grün	etwas	grün
	400	„ „	stark	intensiv grün
	Rgl.	„ „	sehr lang	„ „

Ähnlich verhält sich Kadmiumsulfat und $CdSO_4 + 1\% \; MnSO_4$, $ZnSO_4 + 1\% \; CdSO_4$; $ZnSO_4 + 1\% \; Li_2SO_4$.

[1]) Noch wasserhaltig, darf daher nicht zum Vergleich herangezogen werden.

4. Einfluss der Konzentration der festen Lösungen auf die Lumineszenz.

Besonders eingehend haben wir das Mangansulfat, in Calcium- und Zinksulfat gelöst, untersucht. Da bei der Darstellung von $CaSO_4 + xMnSO_4$ nach den oben angegebenen Methoden (Fällen von $CaCl_2$ mit mangansulfat-haltiger verdünnter Schwefelsäure) nicht genau bestimmt werden konnte, wie viel Mangansalz in das Calciumsulfat eingedrungen war, so haben wir zu diesen Versuchen gebrannten Gips mit einer Lösung des Mangansulfats von genau bekannter Konzentration übergossen. Der Gips erhärtet nach kurzer Zeit und schliesst gleichzeitig die $MnSO_4$-Moleküle ein, bildet also eine feste Lösung. Durch gelindes Erhitzen wurde hierauf das Wasser vertrieben.

Die folgenden Beobachtungen sollen den Einfluss der Konzentration auf die Lumineszenzhelligkeit verfolgen.

Tabelle 6.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
10 g $CaSO_4$ + 0·0002 g $MnSO_4$	sehr schwach grün	schwach grün	schwach
10 g $CaSO_4$ + 0·002 g $MnSO_4$	grün	grün	etwas
10 g $CaSO_4$ + 0·005 g $MnSO_4$	intensiv grün	intensiv	intensiv
10 g $CaSO_4$ + 0·4 g $MnSO_4$	" "	"	"

Bei den letzteren Präparaten war kaum ein Unterschied in der Intensität des Fluoreszenzlichtes und der Thermolumineszenz wahrzunehmen, trotzdem die Konzentration um das 80fache zunahm.

Es lässt sich also hieraus der Satz entnehmen: **Die Lumineszenzhelligkeit von festen Lösungen ist in sehr geringem Masse von der Konzentration abhängig.**

5. Versuche bei hohen Temperaturen bis ca. 500°.

Untersucht wurden **Sidotsche** Blende, **Balmainsche** Leuchtfarbe, $CaSO_4 + x\,MnSO_4$, $CdSO_4$ (geglüht) $ZnSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$, Glas, $MgSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$. Die Hauptresultate aus unseren Beobachtungen waren:

1. **Die Lumineszenz bleibt selbst bei den höchsten erreichten Temperaturen erhalten,**

2. **das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temperaturen,**

3. **die Farbe ändert sich oft so, dass zu den bei den niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höheren Temperaturen brechbarere hinzutreten,** so bei $Mg\,SO_4 + x\,Mn\,SO_4$, $ZnSO_4 + x\,MnSO_4$.

Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlänge der Chemilumineszenz wäre also ähnlich demjenigen auf die Wellenlängen eines in gewöhnlicher Weise glühenden Körpers; auch bei letzterem verschiebt sich das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach dem Violett.

6. Versuche bei niederen Temperaturen (ca. — 80°).

Zum Studium der Lumineszenz bei niederen Temperaturen wurde ein Apparat benutzt, der dem im Anfang der Abhandlung beschriebenen ähnlich war; nur war derselbe kürzer und wurde durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und Äther abgekühlt. Die wesentlichen Resultate lassen sich in folgende zwei Sätze zusammenfassen:

1. Bei niederen Temperaturen ist die Lumineszenzintensität grösser.

2. Sämtliche Präparate leuchten in der Kälte länger nach als bei gewöhnlicher Temperatur.

7. Temperaturen, bis zu denen die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modifikationen erhalten bleiben.

Um ein wenigstens angenähertes Urteil über die Beständigkeit der durch die Kathodenstrahlen in unseren Substanzen erzeugten Modifikationen zu gewinnen, wurden einige derselben nach der Bestrahlung $^1/_2$—1 Stunde auf eine erhöhte Temperatur t gebracht und dann auf Thermolumineszenz (Th.) untersucht. Die Resultate der Versuche giebt folgende Zusammenstellung:

$CaSO_4 + xMnSO_4$	$t = 50°$	Th. hell	$t = 120°$	Th. vernichtet
$CdSO_4$	$t = 120$	Th. sehr hell	$t = 190$	Th. sehr schwach
$MgSO_4 + xMnSO_4$	$t = 100$	Th. hell	$t = 200$	Th. spurenweise
$Na_2SO_4 + xMnSO_4$	$t = 100$	Th. sehr hell	$t = 190$	Th. schwach
Phosphorit (natürlicher)	$t = 100$	Th. sehr hell	$t = 190$	Th. sehr hell

Die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen entstandenen neuen Anordnungen der Moleküle, die beim Erhitzen die Thermolumineszenz bedingen, bleiben also bei relativ hohen Temperaturen bestehen, sind also zum Teil recht stabile.

8. Wirkung infraroter Strahlen auf die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen etc. entstandenen Substanzen.

Durch theoretische Betrachtungen veranlasst haben wir untersucht, ob die durch Kathoden-, Licht- oder Entladungsstrahlen so modifizierten Substanzen, dass sie thermolumineszieren, diese Eigenschaft unter dem Einfluss infraroter Strahlen verlieren.

Die Auslöschung des Phosphoreszenzlichtes durch infrarote Strahlen ist für Sidot'sche Blende, die Sulfide etc. der Erdkalimetalle bekannt;

davon, dass die ihnen eigene Thermolumineszenz verschwindet, haben wir uns erneut durch Versuche überzeugt.

Schon bei diesen durch das Licht immerhin nur schwach erregbaren Substanzen, bei denen nur eine Umwandlung zu relativ wenig stabilen Körpern stattfindet, bedarf es ziemlich langer Zeit, bis Sonnenstrahlen, die nicht durch eine Linse auf sie konzentriert sind, die Lichtemission vernichtet haben. Bei den von uns untersuchten Substanzen mit sehr stabilen Umwandlungsprodukten wäre eine Wirkung des Infrarot erst nach tagelanger Einwirkung merkbar gewesen.

Die Entladungsstrahlen, eigentümliche Bewegungen, die von elektrischen Entladungen, Funken etc., ausgesandt werden (Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, p. 159), besitzen eine den Kathodenstrahlen analoge Wirkung auf unsere Substanzen; sie ist aber viel schwächer und lässt sich in beliebiger Weise abstufen, durch die Zeit der Einwirkung, die Art des Funkens (mit und ohne Flasche), die Grösse der Funkenstrecke, den Abstand des Funkens von der Substanz u. a. m.

Die Untersuchung von $CaSO_4 + x MnSO_4$ und eine Reihe anderer Substanzen ergab, dass eine auch nur wenige Minuten anhaltende Belichtung mit Sonnenlicht oder elektrisches Licht die Fähigkeit zu thermolumineszieren vernichtete.

Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dass nicht die infolge der Absorption eintretende Erwärmung des Körpers die Umlagerung des thermolumineszierenden Körpers hervorruft, sondern dass die in den einzelnen absorbierenden Molekülen bei der Absorption entstehenden intramolekularen Bewegungen die Fähigkeit des Körpers zu lumineszieren vernichten.

Zur Erklärung der Vernichtung der Lumineszenzfähigkeit bei diesen Substanzen lassen sich dieselben Betrachtungen anwenden, wie bei dem analogen Vorgang bei dem Calciumsulfid[1]): unter dem Einfluss der erregenden Strahlen entstehen aus dem ursprünglichen Körper A andere Körper B mit Absorptionsbanden, die von denen des ursprünglichen Körpers abweichen und im Infrarot liegen; Strahlen, welche den Absorptionsbanden im Körper B entsprechen, bedingen die Rückverwandlung von B in die ursprüngliche Substanz, ihre Absorption wirkt genau wie eine Erwärmung.

Bei Einwirkung der erregenden Strahlen treten photochemische Wirkungen einer Art auf, bei derjenigen der auslöschenden solche einer anderen Art, welche in vielen Fällen die ersten Wirkungen aufheben.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**, 222 (1889).

9. Einfluss von Zusätzen auf die Lumineszenz.

Zusätze können entweder die Lumineszenz steigern oder vernichten.

1. Beispiele dafür, dass die Lumineszenz reiner Körper durch Zusätze gesteigert oder erst hervorgerufen wird, haben wir bei der Besprechung der festen Lösungen in grosser Zahl kennen gelernt.

2. Darauf, dass auch der Fall eintreten könne, dass Zusätze zu reinen Körpern das Leuchten derselben entweder schwächen oder sogar ganz vernichten, schien uns die Beobachtung hinzuweisen, dass manche Körper um so schöner leuchteten, je vollkommener sie gereinigt waren. Besonders stark schwächend wirken Zusätze von $CuSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$.

Aber nicht nur bei reinen Körpern, sondern auch bei festen Lösungen erhöhen oder vernichten Zusätze je nach ihrer Natur die Lumineszenz.

3. Eine Erhöhung der Lumineszenz trat ein bei der festen Lösung von Calciumsulfat mit Mangansulfat nach Zusatz von Zinksulfat.

4. Zusätze von $NiSO_4$ u. s. w. zu festen Lösungen vermindern resp. vernichten deren Lumineszenzhelligkeit.

10. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten von reinen Körpern.

Zusätze sind manchmal von sehr geringem Einfluss auf die Lumineszenzfarbe, dagegen vermögen sie das Nachleuchten fast ganz zu vernichten oder mindestens stark herabzusetzen. Ein gutes Beispiel hierfür ist Kadmiumsulfat mit Zusätzen von $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$.

11. Untersuchung des Lumineszenzspektrums.

Wir fanden folgende Spektra für das Lumineszenzlicht (einzelne Fälle sind von L. de Boisbaudran beschrieben).

Tabelle 7[1].

$MgSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	*rotes* Band mit etwas gelb.
$ZnSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	*rotes* Band
$Na_2SO_4 + 1\%\ MnSO_4$	rot, *gelb*, grün, etwas blau.
$Ca(PO_4)_2 + xMn$	rot, *gelb*, grün.
$CaCO_3 + xMn$	rot, *gelb*, grün.
$CaSO_4 + MnSO_4$	ungeglüht wenig rot, Spur gelb, viel *grün*, etwas blau.
$CaSO_4 + xMnSO_4$	gegl. viel mehr rot, gelb, *grün*, indigoblau.
$10g\ CaSO_4 + 0{\cdot}4g\ MnSO_4 + 2g\ ZnSO_4$	wie vorhin, grün etwas hervortretend
$CdSO_4$ geglüht	rot, *gelb-grün*, Spur blau.

[1]) Die hellste Farbe ist stets kursiv gedruckt.

Das Spektrum des Lumineszenzlichtes ist also in diesen Fällen kontinuierlich.

Wir haben geglaubt, von der Messung der Wellenlängen des Lumineszenzlichts absehen zu können, da dieselben je nach der Dauer und Höhe des Erhitzens der Substanz sich ändern, also ohne weiteres Regelmässigkeiten nicht hervortreten können.

12. Zeitdauern, während deren die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modifikationen erhalten bleiben.

Eine Reihe der am schönsten thermolumineszierenden Substanzen nämlich: gewöhnliches Glas, $CaCO_3 + xMnCO_3$, geglühtes und ungeglühtes $CaSO_4 + xMnSO_4$, $MgSO_4 + 1\,\%\, CdSO_4$, $ZnSO_4 + 1\,\%\, MnSO_4$, $Al_2O_3 + xMn_2O_3$, $Na_2SO_4 + 1\,\%\, MnSO_4$, wurde von Zeit zu Zeit auf ihre Thermolumineszenz untersucht, nachdem sie einmal durch Kathodenstrahlen erregt worden waren.

Von den obigen Substanzen thermolumineszierten noch nach sechs Monaten $CaSO_4 + xMnSO_4$, $Al_2O_3 + xMn_2O_3$ (sehr schwach), Glas und $CaCO_3 + xMnCO_3$. — $ZnSO_4 + 1\,\%\, MnSO_4$ hatte nach einer Woche seine Thermolumineszenz verloren. Selbst bei den lumineszierenden Körpern war nach längerer Zeit das Leuchten bedeutend schwächer, als unmittelbar nach der Bestrahlung. Es findet also bei diesen Körpern eine allmähliche Rückverwandlung statt.

E. Photolumineszenz.

I. Versuche über die Phosphoreszenz von reinen Körpern und festen Lösungen im Sonnenlicht.

Ausser der Kathodolumineszenz haben wir noch die Photophosphoreszenz einiger der früher aufgeführten Substanzen untersucht. Dazu wurden die von einem Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen durch eine Linse konzentriert und in ein früher [1]) beschriebenes Phosphoroskop geworfen. Da die Substanzen zum Teil undurchsichtig waren, so musste das an der Oberfläche derselben auftretende Licht, ehe es dickere Schichten durchsetzt hatte, untersucht werden; dazu wurde die früher beschriebene Anordnung des Phosphoroskops für seitliche Beobachtung verwendet.

Das Hauptergebnis, welches wir gefunden haben, ist folgendes: Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv lumineszierende Körper leuchten auch unter dem Einfluss des Sonnenlichtes

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**, 453 unten (1888).

hell, doch nicht so hell, wie unter den Kathodenstrahlen. Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodolumineszenz besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlicht nicht.

Einige Beispiele an festen Lösungen mögen dies erläutern.

Tabelle 7. Feste Lösungen (Photophosphoreszenz).

$CaSO_4 + x\,MnSO_4$	schön grün
$MgSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	schön rot
$ZnSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	schön rot
$Na_2SO_4 + 1\%\ MnSO_4$	rotbraun
$CdSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	gelb
$CaFl_2 + x\,MnFl_2$	grün
$ZnSO_4 + 1\%\ CdSO_4$	—
$Al_2(SO_4)_3 + 1\%\ MnSO_4$	rot
$Al_2O_3 + 2\%\ Mn_2O_3$ Rgl.	rot und grün
$Al_2O_3 + 0{\cdot}0.\ \%\ Cr_2O_3$ Rgl.	rot
$Al_2O_3 + 0{\cdot}01\%\ CuO$ Rgl.	weisslich grün
$Al_2O_3 + 0{\cdot}1\%\ Fe_2O_3$	weiss
$ZnSO_4$	rötlich
$ZnSO_4 + 1\%\ CuSO_4$	nichts
$ZnSO_4 + 1\%\ FeSO_4$	nichts
$ZnSO_4 + 1\%\ NiSO_4$	nichts

Die Photophosphoreszenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie diejenige der Kathodolumineszenz.

Wie letztere, so wird auch die Phosphoreszenz durch kleine Zusätze gewisser Substanzen vernichtet.

Die festen Lösungen leuchteten alle ziemlich kurze Zeit, kaum 1 Sekunde, nach.

II. Über die Beziehung zwischen den absorbierten und emittierten Lichtstrahlen. Stokessche Regel für die Phosphoreszenz.

Bekanntlich besitzen die von fluoreszierenden Körpern ausgesandten Strahlen meist eine andere Wellenlänge und zwar meist eine grössere als die Strahlen, welche die Fluoreszenz hervorrufen. Von dieser von Stokes aufgestellten Regel bilden, wie aus den zahlreichen Arbeiten von Lommel, Hagenbach, Stenger u. a. hervorgeht, nur einige wenige flüssige Lösungen eine Ausnahme. Man hat diese Gesetzmässigkeit bisher für die Phosphoreszenz fester Körper nur in sehr geringem Umfange (Ed. Becquerel) untersucht. Wir haben die von uns im obigen eingehender behandelten Substanzen auch nach dieser Richtung bearbeitet.

Zu den Versuchen diente die S. 545 erwähnte Anordnung. Zur Herstellung von einfarbigem Licht wurden vor der Substanz als Strahlenfilter aufgestellte Tröge mit Lösungen von Krystallviolett, Kaliummono-

chromat, Nickelsulfat, Kaliumpermanganat, Kupferchlorid, Doppelgrün und Kupfersulfat in der von Landolt angegebenen Konzentration und Zusammenstellung benutzt.

Die Hauptergebnisse unserer Versuche sind folgende:

Die roten Strahlen, die ungefähr der C-Linie mit der Wellenlänge 665·9 $\mu\mu$ entsprechen, sowie gelbe Strahlen von der Wellenlänge 591·9 $\mu\mu$, vermögen die rot, gelb und grün lumineszierenden Körper nicht zur Lichtemission anzuregen.

Grüne Strahlen von der Wellenlänge 533 $\mu\mu$ vermögen rot und gelb (letztere allerdings nur, wenn sie intensiv lumineszieren) leuchtende Körper zum Lumineszieren zu bringen, nicht aber grün fluoreszierende Substanzen.

Alle oben erwähnten Körper lumineszierten in blauem Licht von den Wellenlängen 488·5 bez. 448·2 $\mu\mu$.

Fassen wir das Ergebnis dieser Versuche zusammen, so lässt sich der Satz aufstellen: Für die Phosphoreszenz fester Lösungen ist, soweit die Versuche reichen, die Stokessche Regel gültig.

F. Theoretische Betrachtungen.

Aus unseren Versuchen ergiebt sich, dass das Leuchten nach einer vorherigen Erregung irgend welcher Art entweder von den unzersetzten Molekülen herrührt, oder aber durch chemische Prozesse bedingt ist, die sich zwischen Umlagerungsprodukten der ursprünglichen Moleküle abspielen.

I. Leuchten der unzersetzten Moleküle. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden, die allmählich ineinander übergehen.

a. Die erregenden Ursachen erzeugen eine Schwingungsenergie innerhalb der Moleküle, die dann als Licht ausgesandt wird. Findet etwa die Erregung durch einfallende, in den Molekülen absorbierte Strahlen statt, so rufen diese, wie später noch näher zu begründen sein wird, zunächst Schwingungen der Ätherhüllen der Moleküle (nach der von manchen vertretenen Ansicht Schwingungen der Valenzladungen) hervor; diese schnell gedämpften Schwingungen versetzen die Moleküle in Schwingungen, und zwar in verschiedener Weise entsprechend ihrem Bau und der Art der Dämpfung, und diese langsam gedämpften Schwingungen werden auf den freien Äther ausserhalb der Moleküle übertragen und ausgesandt.

Solche Vorgänge verursachen wahrscheinlich die Lumineszenz von fluoreszierenden und elektrolumineszierenden Dämpfen sowie diejenige von manchen organischen festen und flüssigen Körpern.

b. Die erregenden Vorgänge erzeugen Verschiebungen der Atome innerhalb der Moleküle oder innerhalb einzelner Gruppen des Moleküles (der lucigenen Atomkomplexe).[1] Durch Hemmungen werden die Atome in ihrer neuen Lage festgehalten.

Je nach der Grösse der letzteren kehren bei der herrschenden Temperatur die Atome mehr oder weniger schnell in die ursprüngliche Lage unter Lichtentwickelung zurück.

Wir können diese Art des Leuchtens etwa als Verschiebungslumineszenz bezeichnen.

Die Rückkehr geschieht um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind die Hemmungen so stark, dass die Rückkehr nur langsam unter schwachem Leuchten erfolgt. Erwärmt man den betreffenden Körper, so zeigt sich eine Thermolumineszenz infolge der Wiedervereinigung der getrennten Substanzen. Zu Substanzen mit diesem Verhalten gehören die Platincyandoppelsalze nach Dewars Versuchen, ferner vielleicht auch die Uransalze und die Chininsalze.

II. Leuchten infolge von chemischen Umlagerungen. Rufen die auffallenden Strahlen in den getroffenen Körpern chemische Umlagerungen hervor, so dass aus einem Körper A ein anderer Körper B entsteht, der sich bei der Erwärmung in den ursprünglichen Körper A oder einen dritten C verwandelt, und entwickelt sich während der Belichtung, oder nach derselben bei einer Erwärmung, Licht, so sind folgende Fälle möglich:

a. Die Bildung des Körpers B aus dem Körper A ist mit einer Lichtentwickelung verbunden oder die Zersetzung des Körpers A selbst. — Nur während der Beleuchtung tritt ein Leuchten ein, es zeigt sich keine Thermolumineszenz. Die chemische Zersetzung ist vielfach an der Farbenänderung der Substanz zu erkennen.

Hierher gehörige Fälle sind die Leuchterscheinungen bei den Salzen des Bleies, Quecksilbers etc.

b. Die während der Zersetzung der Körper A und B stets wieder eintretende Rückbildung von A bez. die Bildung von C ist mit der Lichtentwickelung verknüpft. — Das Leuchten während der Belichtung und die Thermolumineszenz ist von nahezu gleicher Farbe. Hierher gehören die zahlreichen Fälle des Leuchtens von festen Lösungen.

c. Sowohl die Umwandlung des Körpers A, als auch seine Rückbildung sind von Lichtentwickelungen begleitet. Das Leuchten während der Belichtung, das der Umwandlung von A und das Nachleuchten oder

[1]) Über diesen Ausdruck vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**, 188 (1889).

die Thermolumineszenz, die der Rückbildung von A bez. der Bildung von C entsprechen, sind von verschiedener Farbe. — Hierher gehören z. B. die Vorgänge bei den Alkalichloriden, die eine andere Farbe unter den Kathodenstrahlen zeigen, als bei der Thermolumineszenz.

III. Chemische Umlagerungen, welche das Leuchten bedingen. Einfluss der Ionisierung, aktinoelektrische Erscheinungen.

Betreff der chemischen Umlagerungen, welche sich bei der Erregung abspielen, können verschiedene Fälle eintreten:

a. Es entstehen neue physikalische Modifikationen. Ein sicheres Beispiel hierfür ist nicht bekannt.

b. Es tritt unter dem Einfluss der auffallenden Strahlen Zersetzung im gewöhnlichen Sinne ein, wie z. B. bei den Halogensalzen der Alkalimetalle, oder endlich

c. es tritt eine Ionisirung ein, die frei werdenden Ionen reagieren dann mit der umgebenden Substanz, bez. lagern sich an dieselbe an und in dieselbe ein.

Mit Hilfe dieser Hypothese, welche, soweit wir wissen, bisher noch nicht aufgestellt worden ist, lassen sich alle oben beschriebenen Erscheinungen an festen Lösungen recht gut erklären. Um diese Erklärung besser durchführen zu können, knüpfen wir an ein bestimmtes Beispiel, etwa das Calciumsulfat, das eine Spur Mangansulfat enthält, an; dasselbe kathodolumineszierte und thermolumineszierte sehr schön grün.

Das Calciumsulfat besteht wahrscheinlich im festen Zustande aus Komplexen von einer grösseren Anzahl von Einzelmolekeln. Zwischen diesen Komplexen $(CaSO_4)_n$ sind die einzelnen Mangansulfatmolekeln eingelagert; bei der kleinen Dielektrizitätskonstante des $(CaSO_4)_n$ sind sie entsprechend mehrfach geäusserten Anschauungen[1]) nur wenig dissociiert. Die Konstitution der festen Lösung von $MnSO_4$ in $(CaSO_4)$ entspricht also derjenigen eines Elektrolyten in Amylalkohol.

Erregende Strahlen irgend welcher Art (Kathodenstrahlen, Lichtstrahlen oder Entladungsstrahlen), die auf die Substanz fallen, wirken hauptsächlich auf die Einzelmolekeln $MnSO_4$ und rufen in ihnen je nach ihrer Stärke verschieden grosse Verschiebungen hervor.

Werden die Ionen ganz voneinander getrennt, so wandern dieselben in das Lösungsmittel hinein und lagern sich an dasselbe an.

Die dabei entstehenden mehr oder weniger lockeren Verbindungen besitzen besondere Absorptionsspektra. Hierfür spricht, dass eine Belichtung mit bestimmten infraroten Strahlen eine Rückverwandlung derselben hervorruft.

---

[1]) W. Nernst, Gött. Nachr. (1893) 491; O. Knoblauch, Wied. Ann. **54**, 193. 1895.

Ähnliche Verhältnisse können übrigens auch bei reinen Salzen eintreten, dort machen sie sich z. B. bei *NaCl* etc. durch Farbenänderungen der Substanz bemerkbar.

Ein Teil der gespaltenen Ionen verbindet sich schon während der Wirkung der erregenden Strahlen wieder miteinander; bei ihren molekularen Bewegungen kommen stets Zeiten vor, wo sie so gegeneinander und gegen die auffallenden Strahlen gerichtet sind, dass letztere keine Wirkung auf sie ausüben können; hierdurch ist das Leuchten während der Belichtung, die sogenannte Fluoreszenz, bedingt. Andere sind unter Einfluss der wirkenden Kräfte so weit in das umgebende Medium gewandert, dass es mehr oder weniger lange Zeit bedarf, bis sie teils infolge rein molekularer Bewegungen, teils infolge der Kräfte zwischen den verschiedenartigen Ionen wieder in die gegenseitige Wirkungssphäre gelangen, dadurch entsteht das Phosphoreszenzlicht, dessen Dauer selbstverständlich von mannigfachen Umständen abhängt. Ein dritter Teil der Ionen hat sich aber weit voneinander entfernt und wird durch den Einfluss des Lösungsmittels in neuen Lagen festgehalten und geht mit ihm, wie erwähnt, lockere Verbindungen im weitesten Sinne des Wortes ein. Erst wenn durch Erwärmen, Reiben etc. die zwischen diesen beiden wirkenden Kräfte vermindert und die Beweglichkeit erhöht wird, findet eine Wiedervereinigung statt; so erklärt sich die Thermolumineszenz.

Aus dieser Anschauung lassen sich noch eine Reihe weiterer Erscheinungen erklären.

1. Einfluss der Stärke der Erregung.

Sind die auffallenden Strahlen relativ schwach (Lichtstrahlen), so kommen die durch sie getrennten Bestandteile gar nicht oder doch nur wenig aus der gegenseitigen Wirkungssphäre, sondern sie vereinen sich nach dem Aufhören der Erregung sehr schnell wieder miteinander. Da also keine dauernde Veränderung eintritt, so beobachten wir zwar eine helle Phosphoreszenz, aber keine Thermolumineszenz. Sind die erregenden Strahlen dagegen von grosser Wirkung (Entladungsstrahlen), so entfernen sich die Zersetzungsprodukte weit voneinander, kommen in den Bereich des Lösungsmittels und lagern sich hier an. Erst beim Erwärmen verbinden sie sich wieder miteinander; wir haben eine intensive Thermolumineszenz, aber keine oder nur schwache Phosphoreszenz.

2. Dauer des Nachleuchtens.

Die ganz allgemein gefundene Thatsache, dass stark erhitzte Präparate viel länger nachleuchten als gar nicht oder nur

schwach erhitzte, erklärt sich folgendermassen: Unter dem Einfluss der Strahlen wandern die ausgeschiedenen Ionen in das Lösungsmittel hinein; bei den darauf eintretenden ziemlich starken Kräften (sie genügen ja, um selbst sehr stabile Verbindungen wie $NaCl$ etc. zu zerlegen) ist die Entfernung, bis zu der sie sich bewegen, nicht allzu sehr abhängig von dem Zustande der festen Substanz, in die sie eingebettet sind; für die Rückbildung der ursprünglichen Substanz, die unter dem Einfluss relativ schwacher Kräfte stattfindet, kommt aber die innere Reibung am Lösungsmittel in hohem Grade in Betracht. Durch das Glühen wird das Lösungsmittel dichter und setzt dadurch den Bewegungen in seinem Innern einen grösseren Widerstand entgegen, als im weniger dichten ungeglühten Zustand, daher das längere Nachleuchten und stärkere Thermolumineszenz.

3. Spektrum der Lumineszenzfarbe.

α. Gleichheit der Farbe bei Photo- und Thermolumineszenz.

Oft beobachten wir beim Leuchten unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen, wo im allgemeinen die physikalischen Vorgänge überwiegen, und bei der Thermolumineszenz, wo chemische Prozesse in den Vordergrund treten, eine nahezu gleiche Lumineszenzfarbe, ähnlich wie bei phosphoreszierenden Körpern, die wir während und nach der Belichtung untersuchen. In beiden Fällen sind es Schwingungen innerhalb derselben Atomkomplexe, die nur in verschiedener Weise erregt werden. Ein Analogon haben wir in dem Auftreten bestimmter Verbindungsspektra in Flammen, die zum Teil von einer Chemilumineszenz herrühren.

β. Dass das Fluoreszenzlicht und das Phosphoreszenzlicht nicht genau die gleichen Spektra zeigen[1], ja auch nicht zeigen können, rührt daher, dass die Fluoreszenz erzwungenen Schwingungen entspricht, denn die auffallenden erregenden Schwingungen beeinflussen stets die durch sie erregten, bei der Phosphoreszenz kommen aber allein für die Schwingungen die Vorgänge innerhalb der einzelnen Moleküle in Betracht[2]: Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind also ihrem Wesen nach nahe verwandte, aber nicht identische Vorgänge.

γ. Die so sehr verschiedenen Lumineszenzfarben ein und derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln ($MnSO_4$ in $CaSO_4$

[1]) Beobachtungen, die hierher gehören, rühren z. B. her von E. v. Lommel, Wied. Ann. **30**, 479 (1887).

[2]) Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie in dem von H. v. Helmholtz diskutierten Fall eines schwingenden Körpers unter dem Einfluss einer äusseren periodischen Kraft. H. v. Helmholtz, Tonempfindungen S. 609.

grün, in $ZnSO_4$ rot, in Na_2SO_4 gelb) oder in demselben Lösungsmittel bei verschieden starker Erhitzung lassen sich in zweierlei Art erklären.

Man kann einmal annehmen, dass z. B. das $MnSO_4$ mit einigen Molekülen des Lösungsmittels lockere Verbindungen eingeht und dass diese bei der Bestrahlung zerlegt werden. Die Wiederbildung dieser je nach dem Lösungsmittel sich ändernden Körper würde eine verschiedenartige Lichtemission nach sich ziehen. Andererseits ist es aber auch möglich, dass durch das Lösungsmittel die Schwingung der Gruppe $MnSO_4$ selbst beeinflusst wird, ähnlich wie dies bei Jod in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, sowie bei zahlreichen fluoreszierenden Körpern der Fall ist. Bei manchen Substanzen wirken wohl beide Ursachen zusammen.

4. Einfluss von Zusätzen.

Die Wirkung der Zusätze zu reinen Körpern und festen Lösungen ist, wie erwähnt, eine doppelte: 1. die Intensität der Lumineszenz wird erhöht, 2. sie wird vermindert oder gar vernichtet.

Setzen wir zu einem Lösungsmittel L zwei Körper M und N, so entstehen Lösungen von M in L, von L in M und auch eventuell von N in M. Leuchtet nun M in L und L in N, und tritt die Kombination (NM) zurück, so kann das Leuchten dadurch, dass man N zu der Kombination zusetzt, gesteigert werden.

In manchen Fällen freilich übt die Gegenwart von N eine sehr stark dämpfende Wirkung auf die unter dem Einfluss der erregenden Ursachen auftretenden Schwingungen aus. Ihre Energie wird nicht in strahlende Energie, sondern in Wärme umgesetzt. So kathodolumineszìert z. B. $ZnSO_4$ für sich sehr hell und leuchtet nach; setzt man etwas $FeSO_4$ etc. zu, so bleibt noch das Leuchten während der Erregung bestehen, das Nachleuchten verschwindet aber.

In noch anderen Fällen kann die Dämpfung so stark werden, dass das Leuchten überhaupt verschwindet. Um im Speziellen den Vorgang der Dämpfung zu ergründen, müssen noch besondere Versuche angestellt werden.

Ueber die physikalischen Veränderungen, die gewisse Schwefelverbindungen unter dem Einfluss der Temperatur erleiden.

Von

W. Spring[1]).

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich gezeigt, dass bei den Metallen die ersten Kennzeichen des flüssigen Zustandes weit unterhalb des Schmelzpunktes auftreten, d. h. eines Punktes, bei dem der Stoff aufhört den charakteristischen Bedingungen des festen Zustandes zu entsprechen. Ich zeigte, dass zwei Stücke eines und desselben Metalls, die miteinander in vollkommene Berührung gebracht waren, sich zusammenschweissten, wenn man sie genügend lange Zeit erhöhter Temperatur, die jedoch weit unter dem eigentlichen Schmelzpunkte lag, aussetzte.

Während die Metalle ihre Form und ihren festen Zustand vollständig beibehalten, vereinigen sie sich an den Berührungsstellen so, wie sie es im flüssigen Zustand thun würden. Die Leichtigkeit dieser Vereinigung wechselt jedoch je nach der Art des angewandten Metalles.

Erhitzte ich unter denselben Bedingungen zwei verschiedene sich berührende Metalle, so erhielt ich verschiedenartige Legierungen, ein augenscheinlicher Beweis von der Diffusion fester Körper ineinander bei einer Temperatur, bei der der flüssige Zustand noch nicht erreicht ist. Schliesslich habe ich sogar die Verflüchtigung gewisser nicht geschmolzener Metalle erzielt und z. B. auf Kupfer einen Messingbelag erhalten, nachdem ich Kupfer und Zink in geringer Entfernung voneinander erhitzt hatte.

Ich werde jetzt nicht auf die Erklärungen, die ich für diese Thatsachen gegeben habe, zurückkommen, vielmehr wünsche ich analoge Versuchsergebnisse, die ich für einige metallische Schwefelverbindungen erhalten habe, zur Kenntnis zu bringen. In einem folgenden Artikel werde ich mich mit andersartigen Stoffen beschäftigen, und man wird dann

---

[1]) Nach dem französischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Diese Zeitschr. 15, 65 (1894).

zu beurteilen im stande sein, ob man es mit einer allgemeinen Thatsache zu thun hat oder nicht.

Ich kann jetzt sagen, dass meine Versuche zu einem positiven Resultat geführt haben. Ebenso wie die Metalle lassen sich auch die von mir untersuchten Schwefelverbindungen unterhalb ihres Schmelzpunktes zusammenschweissen, doch je nach ihrer Natur mit verschiedener Leichtigkeit. Ich habe sogar eine Verbindung angetroffen, Zinksulfid, deren Teilchen unter denselben Bedingungen, unter denen die andern kompakte Massen bildeten, sich durchaus nicht verbanden. Andrerseits sind alle Schwefelverbindungen, die des Zinks und des Arsens ausgenommen, aus dem amorphen Zustand, oder wenigstens aus einem Zustand, in dem die Krystalle nicht einmal durch das Mikroskop sichtbar waren, in den krystallinischen übergegangen, ohne verflüssigt worden zu sein. Die meisten gaben mikroskopische Krystalle, während andere, z. B. Silbersulfid und Antimonsulfid, Krystalle zeigten, die mit blossem Auge sichtbar waren. Diese Thatsache scheint mir noch deutlicher als die Bildung von Legierungen bei nicht geschmolzenen Metallen zu beweisen, dass in einem festen Körper der Zustand der Ruhe nicht vorhanden ist, und dass, wenigstens bei einer gewissen Temperatur, die Molekeln noch eine genügend grosse Beweglichkeit besitzen, um sich so zu orientieren und zu gruppieren, wie sie es beim Übergang eines Körpers aus dem luftförmigen oder flüssigen in den festen Zustand thun.

Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, ergaben überdies, dass wenigstens bei Wismutsulfid die molekulare Beweglichkeit bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht aufgehört hatte, nur zeigte sie sich mit bedeutend verminderter Geschwindigkeit. So erhielt ich bei einer Temperatur von 265° in 90 Stunden das gleiche Krystallisationsstadium, das eine Probe zeigte, die bei gewöhnlicher Temperatur seit 11 Jahren aufbewahrt war.

Diese Beobachtung scheint mir nicht ohne Folge für gewisse petrographische Theorien. Ist es schon möglich bei einer Masse, die 11 Jahre gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt war, einen Wechsel des physikalischen Zustandes zu beobachten, so ist es in der That denkbar, dass zahlreiche Erscheinungen von Krystallisation, sogar von Bildung von Mineralien aus Bestandteilen der festen Masse in durch Druck zusammengepressten Felsen dem Mangel an vollkommener Starrheit des festen Stoffes zugeschrieben werden können, ohne dass die Wirkung irgend eines Lösungsmittels absolut notwendig wäre.

Ich gehe jetzt zu den Versuchseinzelheiten und den Resultaten über.

Beschreibung der Versuche.

Die Untersuchungen wurden ausschliesslich mit Schwefelverbindungen angestellt, die leicht durch Fällung in amorphem Zustand zu gewinnen sind und die, ohne sich zu verändern, gewaschen und getrocknet werden können. Es wurden ausgewählt Ag_2S, As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, CuS, SnS, CdS, PbS und ZnS.

Das gut getrocknete Pulver jeder dieser Verbindungen wurde durch Druck zu Cylindern gepresst, um die Pulverteilchen in Berührung miteinander zu bringen. Der Druck war gering, so dass man die Cylinder leicht zwischen den Fingern zerreiben konnte und kein mehr oder minder starkes Zusammenschweissen eintrat, was bei hohen Drucken der Fall gewesen wäre. Jeder Cylinder wurde in zwei Teile zerschnitten, von denen der eine, der der Wirkung der Wärme ausgesetzt werden sollte, in eine luftleere Glasröhre gebracht wurde, die an der Lampe zugeschmolzen wurde; der andere Teil, der als Probe dienen sollte, wurde aufbewahrt. Schliesslich habe ich auch nicht zusammengepresstes Pulver dieser Verbindungen, das sich gleichfalls in luftleeren Röhren befand, der Wirkung der Wärme ausgesetzt.

Alle Röhren wurden zusammen in demselben Thermostaten auf eine Temperatur von 265° gebracht, mit Ausnahme von As_2S_3, das nur auf 150° erhitzt wurde, und sämtliche gleich lange, nämlich während neun Tagen je 7—8 Stunden, erhitzt; während der Nacht wurde die Erhitzung unterbrochen.

Resultate.

1. Ag_2S. a. Der zusammengepresste Cylinder hatte sich merklich zusammengezogen und Sprünge erhalten. Die Farbe war stahlgrau mit ausgesprochen metallischem Glanz. An der Oberfläche zeigten sich eckige Auswüchse infolge von Krystallisation. Die Teilchen der Verbindung waren derart zusammengeschweisst, dass es trotz der verschiedenen Sprünge nicht möglich war, den Cylinder mit der Hand zu zerbrechen. Nachdem er mittels einer Zange zerbrochen war, zeigte er einen durchweg krystallinischen Bruch, der vollständig an den eines gehärteten Stückes Stahl erinnerte.

b. Das pulverförmige, nicht zusammengepresste Silbersulfid begann eine Masse zu bilden, die jedoch nicht so fest war, wie die vorhergehende. Das Pulver zeigte unter dem Mikroskop deutliche Spuren von Krystallisation; doch konnten die Krystalle nicht grösser werden, da ihre Ernährung durch den mangelnden Zusammenhang in der pulverförmigen Masse gehemmt war.

Im allgemeinen ruft die Temperaturerhöhung in einer zusammengepressten Masse von Silbersulfid die Bildung von Krystallisationszentren hervor und folglich von Krystallen, die gross genug sind, um an der Bruchstelle mit blossem Auge wahrgenommen zu werden. Das Resultat ist ganz augenscheinlich, wenn man das erhitzte Sulfid mit dem ursprünglichen vergleicht. Letzteres ist schwarz ohne metallischen Glanz, und das Mikroskop zeigt keine wahrnehmbare krystallinische Struktur.

2. Sb_2S_3. a. Zusammengepresster Cylinder von rotem Sulfür. Diese Verbindung hinterliess ein wenig Wasser; sie enthielt folglich noch eine gewisse Menge Hydrat. Ihre Farbe war nach dem Erhitzen metallisch grau; die Oberfläche bedeckten mit blossem Auge sichtbare Krystalle. Die Masse war vollständig krystallinisch und sehr fest; an den Oberflächen der Risse befanden sich vereinzelte Krystalle.

b. Sb_2S_3 schwarz, zusammengepresst. Das Resultat war dem vorhergehenden ähnlich; der Unterschied bestand in dem Fehlen der vereinzelten Krystalle an der Oberfläche, sowie in dem Fehlen des Wasserdampfes.

c. Sb_2S_3 rot, pulverförmig. Es hatte sich in ein mikrokrystallinisches Pulver verwandelt, das jedoch keine zusammenhängende Masse bildete.

3. As_2S_3. Diese Verbindung wurde, um ihr Schmelzen zu verhindern, nur bis auf 150° erhitzt. Sie krystallisierte nicht, sondern bildete eine Masse, deren Bruch an geschmolzenes Auripigment erinnerte.

4. Bi_2S_3. a. Zusammengepresstes Sulfid. Es wurde sehr hart mit metallisch glänzender Oberfläche und krystallisierte in kleinen Krystallen. Nachdem es noch weitere drei Tage im Thermostaten gelassen war, waren die Krystalle ebenso gross geworden, wie die eines Cylinders, der 11 Jahre lang der Zimmertemperatur ausgesetzt worden war (siehe oben).

b. Pulverförmiges Sulfid. Die Farbe war dunkler geworden, doch weniger grau, als bei dem vorhergehenden. Es war in krystallinischen Zustand übergegangen, hatte jedoch das fettige, graphitähnliche Äussere des ursprünglichen Zustandes bewahrt und befleckte beim Anfassen die Finger, während das vorher erwähnte zusammengepresste Sulfid keine Spur auf der Haut zurückliess.

5. CdS. Bei einer ersten Prüfung schien dies Sulfid keine andere Veränderung erlitten zu haben, als dass die Masse fester geworden war. Unter dem Mikroskop erkannte man aber stellenweise deutlich kleine Haufen gelber, durchsichtiger Krystalle mit dreieckigen Flächen, die lebhaft an die Pyramiden von natürlichem Greenokit erinnerten.

Die Schwefelverbindung des Kadmiums krystallisiert also viel schwerer, als die vorhergehenden (As_2S_3 ausgenommen), doch ist aller Grund vorhanden zu der Annahme, dass man bei längerem Erhitzen, oder besser bei höherer Temperatur, bessere Resultate erhalten würde.

6. CuS. a. Zusammengepresstes Sulfid. Das durch Druck zusammengepresste Sulfid war vor dem Erhitzen an der Oberfläche dunkelblau. Nach demselben hatte es sich bedeutend zusammengezogen und war eine schwarze, sehr harte und sehr feste Masse geworden, die aus einer Menge mikroskopischer, schwarzer, glänzender Krystalle bestand.

b. Pulverförmiges Sulfid. Das gefällte und im luftleeren Raume getrocknete Kupfersulfid war dunkelgrün und ohne Spur von Krystallisation. Erhitzt wurde es schwarz, blieb locker und verwandelte sich in mikroskopische Krystalle, die nur bei starker Vergrösserung zu erkennen waren.

7. SnS. a. Zusammengepresstes Sulfür. Dieses Sulfür verhält sich insofern sehr sonderbar, als seine physikalische Veränderung von einer chemischen begleitet wird, die ein Teil der Masse erleidet. Gegen die Hälfte hatte sich in Zinnsulfid und Zinn verwandelt nach der Gleichung $2SnS = SnS_2 + Sn$,
eine Reaktion, die an die wohlbekannte Zersetzung von Zinnoxydul unter dem Einfluss der Wärme erinnert.

Das Zinnsulfid sublimierte teilweise in Form feiner Krystalle. Das übriggebliebene Zinnsulfür zeigte schöne rotbraune Krystalle; die sehr feste Masse hatte Sprünge, in denen sich Zinnflitter vorfanden. Die Oberfläche hatte metallischen Zinnglanz, zweifellos infolge der Anwesenheit von Metallteilchen.

b. Pulverförmiges Sulfür. Das Pulver giebt gleichfalls Zinnsulfid und Zinn. SnS_2 sublimierte, während SnS locker zurückblieb; letzteres ist von schwarzblauer Farbe.

8. PbS. Zusammengepresstes Sulfid. Es wurde grauer, ohne eigentlichen metallischen Glanz. Es hatte sich stark zusammengeballt und zeigte unter dem Mikroskop eine Anzahl glänzender Punkte, die ebenso viele Krystallflächen waren. Die Krystallisation hatte in diesem Falle die kleinen Krystalle nicht zu grösseren Individuen vereinigt.

9. ZnS. Zusammengepresstes Sulfid. Es hatte sich wenig verändert und liess nicht mit Gewissheit erkennen, ob Krystallisation stattgefunden hatte oder nicht.

Die Gesamtheit dieser Resultate beweist meiner Meinung nach, dass die Schwefelverbindungen der Metalle, ebenso wie diese selbst, sich zusammenschweissen lassen und selbst im festen Zustande physikalische Veränderungen erleiden. Die Bildung von Krystallen erfordert also nicht immer einen Zustand des Stoffes, in dem die molekulare Beweglichkeit augenscheinlich ist, wie im flüssigen oder gasförmigen. Die Rückkehr des Stoffes zu seinem festen Gleichgewichtszustand erfolgt immer, jedoch um so langsamer, je niedriger die Temperatur, oder besser, je grösser die Festigkeit und die innere Reibung der Molekeln ist[1]).

[1]) Diese Zeilen waren schon geschrieben, als ich von der Arbeit, die Herr Dr. Schott aus Jena über die Ausdehnung der Gläser gemacht hat, Kenntnis erhielt. In derselben ist ausdrücklich gesagt, dass die Glasteilchen ihre relativen Stellungen bei einer niedrigeren Temperatur ändern können, als die ist, bei der das Glas erweicht (siehe: Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas, von Dr. Schott. Berlin, Druck von L. Simion, 1892, S. 12). Ich freue mich, die Übereinstimmung meiner Ergebnisse mit den Beobachtungen von Dr. Schott feststellen zu können.

Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, September 1895.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen. Nachtrag[1]).

Von

G. Krüss[2]).

Flavopurpurin.

1. Lösung in konzentrierter H_2SO_4:

Band in Gelb-Grün, nach Verdünnung zwei schwache Streifen

$$\lambda = 536{\cdot}2; \ \lambda_1 = 494{\cdot}6$$

λ_1 schwierig zu messen; kein dritter Streifen.

2. Lösung in $NaOH$:

Band in Rot-Grün, welches sich nach dem Verdünnen in einen unsymmetrischen und einen symmetrischen Streifen auflöst; beide Streifen stark, $\lambda = 601{\cdot}5$; $\lambda_1 = 558{\cdot}3$.

Hystazarin.

1. Lösung in konzentrierter H_2SO_4:

Nur einseitige Absorption, die sich beim Verdünnen aufhellt, ohne Streifen zu zeigen.

2. Lösung in *NaOH* (blau!):

Absorption des Rot-Gelb und des Violett; beim Verdünnen Band im Gelb, welches bei weiterem Verdünnen in zwei starke Streifen zerfällt: $\lambda = 619{\cdot}8$; $\lambda_1 = 587{\cdot}4$.

Es dürfte sich bei Untersuchung dieser und ähnlicher Farbstoffe am meisten die Prüfung in alkoholischer Lösung empfehlen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 5 (1888).

[2]) Die hier gegebenen Messungen fanden sich in dem wissenschaftlichen Nachlass meines verstorbenen Bruders vor; aus ihrer Abfassung ergiebt sich, dass eine Veröffentlichung derselben im Sinne des Verstorbenen gelegen hat. Vielleicht wollte er diese Arbeit noch in irgend einer Weise ergänzen und vervollständigen. Die benutzten Präparate verdankte er der Güte des Herrn Prof. Dr. Liebermann, welcher die Hauptergebnisse auszüglich bereits in den Chem. Ber. **21**, 2527 und 2504 mitgeteilt hat. Eine Reihe der hier mitgeteilten Messungen wurden, soweit ich ersehen kann, seiner Zeit von F. W. Schmidt gemacht. *H. Krüss.*

Anthragallol-Monoäthyläther in konzentrierter Schwefelsäure[1]). Ohne scharf messbare Streifen; doch scheint bei $\lambda = 515$, also zwischen den beiden Streifen des Anthragallols $\lambda = 525{\cdot}3$ und $\lambda_1 = 493{\cdot}4$, eine kleine Anschwellung der Absorption vorzuliegen. Eine genaue Fixierung des Ortes wurde nicht vorgenommen.

Anthragallol-Diäthyläther.

Die Lösungen der beiden Präparate verhielten sich wie der Monoäthyläther.

Rufigallussäure-Triäthyläther.

Die Lösung gab zwei unsymmetrische Streifen im Grün, von denen der zweite schwächer ist, als der erste. Dieselben liegen um:

$$\lambda = 579{\cdot}0;\ \lambda_1 = 544{\cdot}6.$$

Das Spektrum dieses Äthyläthers folgt dem Gesetz, dass durch Einführung von Äthyl die Streifen im Spektrum nach Rot hin verschoben werden, denn die Linien des Rufigallussäure-Spektrums liegen bei

$$\lambda = 576{\cdot}5 \text{ und } \lambda_1 = 531{\cdot}9.$$

(Siehe G. Krüss, diese Zeitschr. **2**, 5, 1888.)

Alizarin.

Das reine (mit der letzten Zusendung erhaltene) Präparat, in Schwefelsäure gelöst, besitzt zwei gut messbare Streifen, bei

$$\lambda = 605{\cdot}4;\ \lambda_1 = 493{\cdot}1;$$

λ ist schwach, λ_1 stark und wird erst sichtbar nach grosser Verdünnung.

Alizarin-Monoäthyläther.

Die beiden Streifen verhalten sich in Bezug auf ihre Intensität wie der einfache Körper; ihre Lage ist

$$\lambda = 597{\cdot}6;\ \lambda_1 = 487{\cdot}5.$$

Dieser Äther bildet die einzige bis jetzt bekannte Ausnahme von dem Gesetz, dass bei Eintritt von Methylgruppen eine Verschiebung nach Rot stattfindet.

Anthrapurpurin-Diäthyläther. (Schmelzp. 170°.)

Die Lösung zeigt einen starken, aber schlecht begrenzten Streifen, dessen stärkste Absorption um

$$\lambda = 508{\cdot}1$$

liegt.

[1]) Es wurden nur Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure untersucht, ebenso beziehen sich die Beschreibungen aller anderen Spektren nur auf Schwefelsäure-Lösungen.

Flavopurpurin-Triäthyläther.

Breites Absorptionsband im Grün-Blau, welches sich bei grösserer Verdünnung in drei Streifen auflöst bei:

$$\lambda = 535{\cdot}3;\ \lambda_1 = 498{\cdot}5;\ \lambda_2 = 468{\cdot}4.$$

λ_2 war nur sehr schwach und schwierig messbar.

Da bei früheren Messungen des Flavopurpurins nur zwei Streifen beobachtet waren und beim Triäthyläther desselben noch ein dritter Streif schwach bei λ_2 aufgetreten war, so wurde das vor $1^1/_4$ Jahren übersandte Flavopurpurin-Präparat nochmals untersucht und im Spektrum desselben in der Nähe des Triäthylätherstreifens λ_2 eine allerdings äusserst schwache Absorption beobachtet und zwar bei:

$$\lambda_2 = 464{\cdot}9.$$

Da die Werte für λ, λ_1 und λ_2 beim Äther grösser sind als beim Flavopurpurin, so folgt auch dieser dem Gesetz von Krüss.

Anthraflavinsäure-Dimethyläther.

Die Lösung ergab drei Streifen:

$$\lambda = 501{\cdot}5;\ \lambda_1 = 472{\cdot}6;\ \lambda_2 = 436{\cdot}9.$$

λ_2 war äusserst schwach erkennbar. Für λ und λ_1 der Anthraflavinsäure war von Krüss früher gemessen: 495·0 und 462·6. Methyl bewirkt also auch hier Verschiebung der Streifen gegen Rot; dasselbe ergiebt sich, wenn man das Spektrum des Dimethyls mit dem des folgenden Diäthyläthers vergleicht.

Anthraflavinsäure-Diäthyläther.

Die Lösung ergab drei Streifen bei

$$\lambda = 504{\cdot}5;\ \lambda_1 = 477{\cdot}5;\ \lambda_2 = 439{\cdot}8,$$

die etwas mehr gegen das Rot verschoben sind, wie die Streifen des Dimethyläthers. Die Intensität der Streifen war eine analoge.

Chinizarin (mit der letzten Zusendung erhaltenes Präparat).

Reines Chinizarin zeigt drei Streifen, deren beide ersteren stark, der dritte aber schwach ist, deshalb bei zunehmender Verdünnung zuerst verschwindet. $\lambda = 550{\cdot}7$; $\lambda_1 = 508{\cdot}6$; $\lambda_2 = 483{\cdot}0$.

Diese Zahlen sind anstatt der früher gefundenen zu benutzen, da das frühere Präparat, wie es scheint, Beimengungen enthielt.

Chinizarin-Monoäthyläther.

Auch der Äther zeigt wie das Chinizarin ein breites Band, das sich in drei Streifen auflöst. Die beiden ersten derselben sind stark, der letzte schwach.

$$\lambda = 564{\cdot}4:\ \lambda_1 = 519{\cdot}8;\ \lambda_2 = 484{\cdot}3.$$

Chinizarinäthyläther, neutraler.

Breites Absorptionsband zwischen Rot und Violett, das bei grösserer Verdünnung in drei Streifen zerlegt wird. Intensitäten derselben wie bei dem Streifen der zwei vorhergehenden Substanzen.

$$\lambda = 577{\cdot}4;\ \lambda_1 = 535{\cdot}4;\ \lambda_2 = 494{\cdot}1.$$

Beide Chinizarinäther folgen also dem Gesetz der Verschiebung nach Rot bei Einführung von CH_3.

Erythrooxyanthrachinon-Karbonsäure.

Die schwefelsaure Lösung dieses Körpers giebt ein Absorptionsspektrum ohne Streifen.

Oxyanthrachinonäthyläther.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt keinen messbaren Absorptionsstreifen, verhält sich also wie das Oxyanthrachinon selbst.

Flavopurpurin-Diäthyläther (aus dem Bleisalz).

Das Spektrum dieses Äthers besitzt ein ziemlich breites Band im Grün, welches nach dem Verdünnen in zwei Streifen zerfällt. Dieses Spektrum besitzt ein ganz anderes Äussere, als das des Flavopurpurines selbst. Gemessen wurde:

$$\lambda = 542{\cdot}3;\ \lambda_1 = 501{\cdot}5.$$

Der dritte Streifen, welchen das Flavopurpurin und dessen Triäthyläther zeigt, fehlt, und es sind die beiden andern Streifen des Diäthyläthers so verschieden, dass kein Vergleich zwischen diesem und jenen der Muttersubstanz angestellt werden kann.

Isoanthraflavinsäure-Diäthyläther.

Das Spektrum zeigt zwei Streifen; der erste ist stark, der zweite schwächer, unscharf und schwierig messbar.

$$\lambda = 505{\cdot}1;\ \lambda_1 = 492{\cdot}3.$$

Für Anthraflavinsäuren wurde von G. Krüss früher gefunden

$$\lambda = 495{\cdot}0;\ \lambda = 462{\cdot}6,$$

woraus ersichtlich, dass auch das Spektrum dieses Äthers sich normal verhält.

Ein Beitrag zur Gasanalyse.

Von

M. Schaternikow und **J. Setschenow** in Moskau.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Das zu beschreibende gasanalytische Verfahren bietet eine Modifikation der eudiometrischen Methode von Bunsen dar. In Bezug auf die Genauigkeit steht es der letzteren kaum nach, zeichnet sich aber durch rasche und leichte Ausführbarkeit aller Operationen aus. — Die ganze Analyse eines Gemenges von O, N und CO_2 dauert höchstens 1 Stunde[1]). Die Eigentümlichkeiten des Verfahrens werden aus der jetzt folgenden Beschreibung des Apparates ersichtlich.

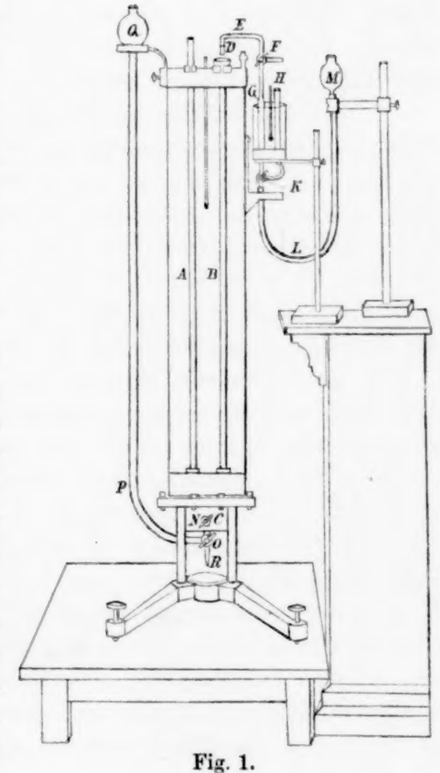


Fig. 1.

Das an seinem oberen offenen Ende trichterförmig erweiterte, in halben Millimetern fein eingeteilte und 1 m lange Eudiometerrohr (*B*, Fig. 1) bildet in dem Apparate den Schenkel eines von einer Wassersäule umgebenen Manometers *ABC* und kommuniziert luftdicht (vermittelst eines trockenen Schliffes im Trichter und an dem freien Ende des dickwandigen Kapillarrohres *DE*) mit dem Röhrenstück *DFKH*, dessen unterer Teil *GKH* wiederum ein Manometer darstellt und ebenfalls von einer Wassersäule umgeben ist. An dem Ver-

[1]) Einstweilen haben wir Probeversuche nur an solchen Gasgemengen angestellt.

bindungsrohre DE zwischen beiden Manometern befindet sich ein Dreiweghahn F, durch dessen horizontalen Zweig sowohl der Wasserstoff, als das zu analysierende Gasgemenge in den Apparat eingeführt werden, ersterer nach oben, durch ED in das Eudiometer, letzteres nach unten in den Schenkel G des kleinen Manometers. Der Hahn K zwischen den Röhren G und H ist ebenfalls ein Dreiweghahn und gestattet als solcher die Röhren sowohl miteinander, als jedes einzelne derselben mit dem Gummischlauchgefäss LM in Verbindung zu setzen. Zu dem entsprechenden Zweck dienen die zwei stählernen Dreiweghähne N und O in der metallenen Fassung C des grossen Manometers. Es ist in der That sehr leicht möglich, durch gehörige Drehungen dieser Hähne, die Manometerröhren A und B sowohl unter sich als jedes einzelne von ihnen entweder mit dem Abflussrohre R oder mit dem beweglichen Gummischlauchgefäss PQ in Verbindung zu setzen — letzteres in allen jenen Momenten der Analyse, wo es nötig ist, rasche Änderungen des Quecksilberstandes in den Manometerröhren zu bewirken.

In der ersten Phase der Analyse füllt der Wasserstoff nebst einem Teile des Eudiometers noch das ganze Kapillarrohr DE bis zum Hahne F (excl.) ein; und das zu analysierende Gas nebst einem Teile des Rohres G einen Zweig der (inneren) Hahnbohrung in F. In der zweiten Phase befinden sich hingegen beide Gasarten in dem Eudiometer, wobei das Rohr DE mit dem Quecksilber gefüllt bleibt. Dementsprechend muss die Kalibrierung den Rauminhalt von B, von DE (bis F) und von G samt einem Zweige der Hahnbohrung in F ergeben.

Es ist vorteilhaft, dieselbe an einem schon fertig aufgestellten Apparate vorzunehmen, wenn zudem die beiden Manometer von Wasser umgeben sind. Zu dem Ende wird das Eudiometer vom PQ aus bis zum Schliffe des Trichters mit Quecksilber gefüllt und erst hierauf das Rohr DE in den Trichter eingesetzt. Oberhalb seines Schliffes trägt das Rohr DE eine Marke D, und das Eudiometer muss von dieser Marke an kalibriert werden (durch das Ablassen des Quecksilbers aus R und durch das Wägen desselben). Das Rohr DE kalibriert man zwei mal: erst, wenn es voll Quecksilber ist, dann von der Marke D an, und zwar beidemal bis zum Hahne F. Nebst diesem muss noch die Korrektionsgrösse für den freien Meniskus einer 7 prozentigen Natronlösung in dem Eudiometer bekannt sein [1]).

[1]) Die günstigsten Dimensionen der wichtigsten Teile des Apparates sind folgende: Für B: 1 m Länge bis zum Schliffe des Trichters und 12 mm Weite im Lichten; A etwas länger und ebensoweit wie B; beide in halben Millimetern fein eingeteilt. Für G und H: 20 cm Länge, 10 mm Weite im Lichten; beide ebenfalls

Von den Nebenvorrichtungen werden wir an diesem Orte nur den Wasserstoffgenerator mit einigen Worten erwähnen. Wasserstoff entwickeln wir aus reinem käuflichen Zink mit Schwefelsäure und leiten den Gasstrom durch 4 Waschflaschen (Natronlauge, PbN_2O_6-Lösung, Natronlauge und Wasser). Auf dem weitern Wege des Stromes befindet sich eine Quecksilberklappe und ein gläserner Dreiweghahn (Fig 2), wodurch es möglich wird, die Luft aus dem Eudiometer, bei ununterbrochener Arbeit der Luftpumpe, wiederholt auszupumpen und dieselbe wiederholt mit Wasserstoff zu ersetzen.

Jetzt gehen wir zur Beschreibung des Versuchsganges über, wobei es uns erst gestattet sei, die verschiedenen Stellungen der Hähne *N*, *O*, *F* und *K* zu numerieren, um dieselben bei der Beschreibung des Versuches kurzweg unter den entsprechenden Nummern (etwa so: NO_1, F_2, K_3 u. s. w.) anzuführen (siehe Fig. 3).

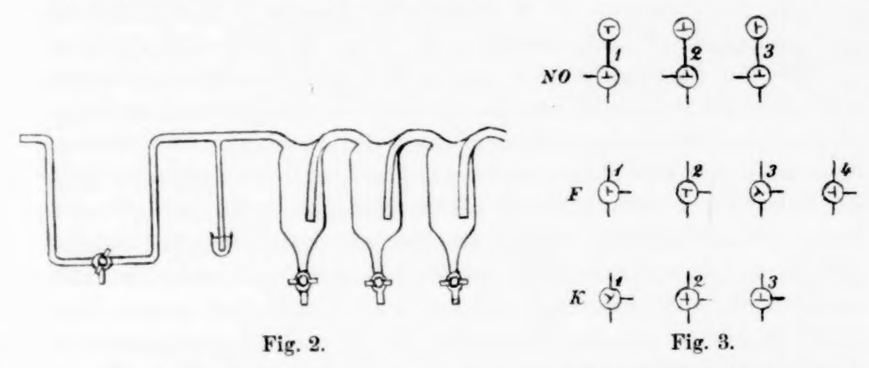


Fig. 2. Fig. 3.

Der Versuch beginnt mit dem Eingiessen gleich hoher (15—18 mm) Säulen 7 prozentiger Natronlauge in die Röhren *A* und *B* des grossen Manometers, wozu das Quecksilber in den Manometerschenkeln (vom *PQ* aus, NO_1) erst gehörig hoch gehoben und nach dem Eingiessen der Lauge bis auf die halben Höhen der Röhren *A* und *B* herabgelassen wird. Hierauf wird das Röhrenstück *DEFKH* mit dem Eudiometer verbunden (der luftdichte Verschluss zwischen beiden wird durch Quecksilber gesichert); das Rohr *G* beinahe bis zum Hahne *F* und das Rohr *H* etwa bis zu seiner halben Höhe mit Quecksilber gefüllt (von *LM* aus). Jetzt verbindet man den Querfortsatz des Hahnes *F* mit dem Wasserstoffgenerator (NO_2, F_1, K_1) und führt den Wasserstoff in

in halben Millimetern fein eingeteilt. Das Kapillarrohr zwischen *G* und *H*, mit seinem Hahne *K*, darf nicht zu eng sein; und ebenso die Bohrungen des Hahnes *F*, da diese Hähne oft geputzt werden müssen.

den Apparat auf die oben angegebene Weise ein. Die für die gegebene Analyse nötige Menge des letzteren muss im voraus bekannt sein, und dem entsprechend das letzte Einführen des Gases in das Eudiometer bei einem im voraus bekannten Stande des Quecksilbers in B unterbrochen (F_2). Gleich darauf schreitet man zur Überführung des zu analysierenden Gases aus seinem Behälter (Fig. 4) T (dessen oberes Kapillarrohr bis zu seinem Hahne S mit Quecksilber gefüllt sein muss) in das Rohr G. Zu dem Ende muss aber erst die Luft aus dem oberen Teile von G, sowie aus allen Bohrungen und aus dem Querfortsatze von F, ausgepumpt und durch Quecksilber ersetzt werden (LM gehoben, K_2). Sobald dieses geschehen ist und T mit F verbunden, hat man nur LM zu senken und den Hahn S leise zu öffnen, um eine gewünschte Menge Gas in G zu bekommen. Nun wird die Temperatur (F_3, K_3) beider Wassersäulen reguliert und die Volumina beider Gasarten abgelesen. Die Luft in G macht man nass, und in dem Eudiometer herrscht die Dampftension der siebenprozentigen Natronlauge. Beim Ablesen des Druckes in dem grossen Manometer hat man ferner weder den Stand der oberen Menisken noch die Höhen der Laugensäulen zu berücksichtigen[1]); man liest also den Druck einfach nach dem Stande der Quecksilbermenisken ab. Auf das Ablesen der Gasvolumina folgt unmittelbar die Überführung der Luft aus G in B, wozu man eigentlich nur zwei Hähne (mit grosser Vorsicht!) zu drehen hat, erst K (2), dann F (4), weil die Gasspannung in B stets viel niedriger ist als in G.

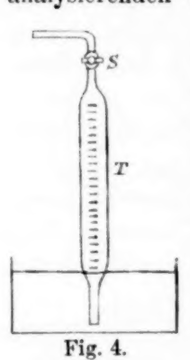


Fig. 4.

Jetzt befindet sich die ganze Gasmenge im Eudiometer (K_1, F_2) und das Röhrenstück $DEFKH$ bleibt bis zum Schluss des Versuches voll Quecksilber.

Die Absorption von CO_2 wird durch wiederholtes Heben und Senken (NO_3) des Schlauches PQ bedeutend unterstützt und dauert nur einige Minuten. Durch die hierauf folgenden Operationen (NO_2) des Ablesens, des Verpuffens und des nochmaligen Ablesens der Gasvolumina wird die Analyse gewöhnlich beschlossen. Hat sich aber das Gasgemenge nicht entzündet, so ist es leicht, eine beliebige Menge von Knallgas in den Apparat einzuführen, und zwar auf demselben Wege, wie das zu analysierende Gas, d. h. erst in G und von hier aus in B. — Nur hat man

---

[1]) Probeversuche haben ergeben, dass der Höhenunterschied der Säulen nur selten 0·5 mm Länge übertrifft.

in diesem Falle noch nötig, eine Quecksilberklappe an dem Leitungsrohre des Bunsenschen Knallgasapparates anzubringen.

Es ist kaum nötig hinzuzufügen, dass die Analyse bei der Temperatur des Versuchszimmers gemacht werden muss.

Sind in das Eudiometer 2 ccm Lauge eingeführt, so kann der Apparat zu 4—5 Analysen hintereinander dienen, und zwar nehmen die nachfolgenden Versuche noch weniger Zeit in Anspruch, als der erste, da man im Beginne jedes solchen Versuches nur das Quecksilber aus *DE* auszutreiben hat, um den Apparat zum Einführen von Wasserstoff fertig zu machen.

Zum Waschen des grossen Manometers hat man nichts weiter nötig, als das Röhrenstück *DEFKH* zu entfernen (die Röhren *A* und *B* müssen mit Quecksilber gefüllt bleiben) und den Schlauch *PQ*, bei gehörigen Stellungen der Hähne *N* und *O*, abwechselnd zu senken und zu heben, während die waschende Flüssigkeit in das entsprechende Rohr abwechselnd eingegossen und davon ausgesaugt wird. Die so gewaschenen Röhren brauchen nicht getrocknet zu werden: man füllt sie nass voll Quecksilber und lässt sie bis zum nächsten Versuche stehen, wo das oberhalb des Quecksilbers angesammelte Wasser unmittelbar vor dem Eingiessen der Natronlauge abgesogen wird. Für das Putzen des unteren Teiles des Eudiometers ist in der metallenen Fassung *C* des Manometers eine senkrechte, von untenher verschliessbare Bohrung in der Axe des Eudiometers vorhanden. Übrigens kann dieser Teil des Eudiometers monatelang rein erhalten werden, wenn die Bohrungen in *C* vor dem Einkitten der Manometerröhren sorgfältig gereinigt waren.

Bezüglich der Nachteile des soeben beschriebenen Verfahrens brauchen wir nicht weitläufig zu sein. — Halten die Schliffe im Trichter, sowie die Hähne *F* und *K* luftdicht[1]), so ist der Methode nur eine einzige spezielle Fehlerquelle eigen, nämlich das zweimalige Ablesen der Volumina des Wasserstoffs und des zu analysierenden Gases (erst getrennt voneinander, dann ihrer Summe im Eudiometer) an zwei verschiedenen Orten, von welchen das zweite für die Berechnung der Volumenkontraktion nach der Explosion unentbehrlich ist, während das erstere diejenige Luftmenge ergiebt, auf welche die bei der Analyse gefundenen Werte für CO_2 und O bezogen werden müssen. Infolge dieses Umstandes können die Ablesungsfehler allerdings verdoppelt werden; die gleich unten anzuführenden Probeversuche zeigen jedoch ganz deutlich, dass diese Fehler ihrer Grösse nach selbst in den ungünstigsten Fällen doch in die Kategorie der gewöhnlichen Ablesungsfehler fallen.

[1]) Alle Glasteile haben wir von Herrn Franz Müller in Bonn bezogen.

Nebst diesem haben wir noch zweier sozusagen praktischer Nachteile der Methode zu gedenken.

Bei den ersten Versuchen mit dem Apparate ist es namentlich etwas beschwerlich die gehörigen relativen Mengen des Wasserstoffs und des zu analysierenden Gases richtig zu dosieren. Man gewöhnt sich aber leicht, die beiden Volumina nach dem Augenmass zu schätzen, sowie man dafür sorgt, die Röhren *A*, *B* und *H* im Beginne der ersten 3—4 Versuche stets bis zu denselben Teilstrichen mit Quecksilber zu füllen.

Der zweite Übelstand ist die Kostspieligkeit des Apparates, bedingt durch die stählerne Fassung (*C*) des Manometers mit deren Hähnen, durch den sorgfältig gebauten viereckigen Kasten mit Spiegelglasscheiben um das Manometer und durch das solide gusseiserne Stativ mit Stellschrauben, an welches der Kasten angeschraubt wird. Man bedenke jedoch, dass das so eingerichtete Manometer durch Umtausch nur eines einzigen Rohres (des Eudiometers mit seinem äusseren Anhang) noch zu anderen Zwecken, z. B. als Luftthermometer oder als Absorptiometer von Setschenow[1]), dienen kann.

Um die Leistungen des Apparates zu prüfen, analysierten wir die aus dem Freien (aus dem Universitätshofgarten) geschöpfte Luft, und zwar unter folgenden zwei Bedingungen: ohne und mit Natronlauge in den Manometerröhren. Zu den analytischen Datis haben wir eine Spalte zugefügt, welche die Grösse des aus der zweimaligen Ablesung der Volumina des Wasserstoffs und des zu analysierenden Gases (erst getrennt voneinander, dann ihrer Summe im Eudiometer) entspringenden Beobachtungsfehlers angiebt.

In den ersten drei Versuchen, welche an einem und demselben Vormittag gemacht worden sind, waren die Bedingungen etwas fehlerhaft: die Wände im oberen Teile des Eudiometers waren etwas zu nass, so dass die Quecksilberkuppe hier (in dem anderen Schenkel nicht) von einem schmalen Wasserring umgeben war. Dennoch führen wir diese Versuche an, weil sie übereinstimmend die niedrigsten Werte für *O* ergeben haben.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. **25**, 226.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.

I. Ohne $NaHO$-Lösung.

1.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	12·252	14·7	701·0	8·150	
Wasserstoff	29·705	14·9	192·6	5·425	+ 0·020
Beide im Eudiometer	39·548	„	362·5	13·595	
Nach der Explosion	33·629	„	266·1	8·486	

Zu 100 Vol. Luft 20·895 *O*.

2.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	11·509	15·1	714·2	7·830	
Wasserstoff	30·917	„	213.2	6·246	+ 0·048
Beide im Eudiometer	40·109	„	371·6	14·124	
Nach der Explosion	34·669	„	280·6	9·219	

Zu 100 Vol. Luft 20·881 *O*.

3.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	9·439	15·4	701·9	6·272	
Wasserstoff	28·345	„	171·0	4·589	— 0·005
Beide im Eudiometer	36·547	„	313·8	10·856	
Nach der Explosion	31·552	„	231·9	6·927	

Zu 100 Vol. Luft 20·874 *O*.

4.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	10·107	16	694·5	6·631	
Wasserstoff	30·521	„	188·3	5·429	+ 0·001
Beide im Eudiometer	38·691	„	330·0	12·061	
Nach der Explosion	33·668	„	248·1	7·891	

Zu 100 Vol. Luft 20·962 *O*.

5.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	10·910	15·6	704·6	7·272	
Wasserstoff	28·976	15·5	171·2	4·694	+ 0·040
Beide im Eudiometer	38·213	„	332·0	12·006	
Nach der Explosion	32·604	„	240·8	7·428	

Zu 100 Vol. Luft 20·971 *O*.

6.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	12·510	15·6	707·0	8·367	
Wasserstoff	30·027	15·5	181·0	5·143	+ 0·044
Beide im Eudiometer	40·110	„	357·1	13·554	
Nach der Explosion	33·987	„	257·6	8·285	

Zu 100 Vol. Luft 20·987 *O*.

7.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Luft	9·273	16	705·5	6·180	
Wasserstoff	26·997	„	136·3	3·476	+ 0·051
Beide im Eudiometer	35·604	„	288·6	9·707	
Nach der Explosion	30·341	„	203·1	5·821	

Zu 100 Vol. Luft 20·924 *O*.

II. Mit $NaHO$-Lösung.

	Beob. Volum	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
		8.			
Luft	11·287	17	701·1	7·456	
Wasserstoff	28·407	„	197·2	5·274	
Beide im Eudiometer	37·758	„	359·5	12·780	+ 0·050
Nach der Explosion	32·109	„	267·2	8·078	
In 100 Vol. Luft 21·015 *O*.					
		9.			
Luft	11·413	17	703·9	7·563	
Wasserstoff	28·160	„	195·5	5·183	
Beide im Eudiometer	37·760	„	359·9	12·794	+ 0·048
Nach der Explosion	31·990	„	266·3	8·020	
In 100 Volum Luft 21·036 *O*.					
		10.			
Luft	10·840	17·5	707·2	7·205	
Wasserstoff	29·334	„	215·0	5·930	
Beide im Eudiometer	38·127	17·6	367·3	13·157	+ 0·022
Nach der Explosion	32·764	17·5	280·2	8·628	
In 100 Vol. Luft 20·952 *O*.					
		11.			
Luft	10·390	19	710·3	6·900	
Wasserstoff	27·430	„	191·6	4·914	
Beide im Eudiometer	36·449	„	348·1	11·862	+ 0·048
Nach der Explosion	30·984	„	259·2	7·509	
In 100 Vol. Luft 21·03 *O*.					
		12.			
Luft	10·985	19	708·15	7·273	
Wasserstoff	29·470	„	217·9	6·004	
Beide im Eudiometer	38·299	„	372·2	13·327	+ 0·050
Nach der Explosion	32·900	„	284·1	8·739	
In 100 Vol. Luft 21·022 *O*.					

Schliesslich führen wir einen Versuch mit CO_2 an, welcher der Form nach den soeben beschriebenen glich. — Es wurde namentlich, wie dort, in das grosse Manometer Wasserstoff, in das kleine aber anstatt der Luft CO_2 eingeführt, und beide Volumina getrennt voneinander abgemessen. Hierauf folgte das Überführen von CO_2 in das grosse Manometer, die Absorption derselben und das Ablesen des zurückgebliebenen Volumen des Wasserstoffs.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck bei 0° in mm	Vol. bei 0° und 1 m Druck	Diff.
Kohlensäure	11·317	16·6	709·2	7·566	+ 0·032
Wasserstoff	28·432	„	198·3	5·315	„
Im Eudiom. nach der Abs. von CO_2	27·906	„	203·26	5·347	„

Angewandt. Volum von CO_2 7·566
Erhalten. Volum von CO_2 7·53

Man ersieht hieraus, dass bei der Analyse von Gasgemengen, bestehend aus O, N und CO_2, der unserem Verfahren eigene Beobachtungsfehler stets gänzlich auf die gefundene Menge von CO_2 fällt, wodurch die Bestimmung dieses Gases desto mangelhafter wird, je ärmer das Gasgemisch an demselben ist.

Ueber eine Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes konzentrierter Lösungen.

Von

Max Roloff.

Inhalt:

Das gewöhnliche Raoultsche Verfahren zur Gefrierpunktsbestimmung, das bekanntlich darauf beruht, dass man den Gefrierpunkt einer gegebenen Lösung beobachtet, versagt bei konzentrierten Lösungen, weil dann das Lösungsmittel nicht mehr in so grossem Überschuss zugegen ist, dass die durch Abscheidung von „Eis“ bedingte Konzentrationsänderung ohne wirksamen Einfluss bleibt.

In der gemeinschaftlich mit Dr. A. Hesse verfassten Monographie über Schmelz- und Siedepunkt[1]) hat Professor Nernst darauf hingewiesen, dass man zur Ermittelung des Gefrierpunktes von Lösungen auch umgekehrt den Weg einschlagen kann, dass man analytisch die Zusammensetzung einer Lösung bestimmt, die bei einer gegebenen Temperatur mit dem ausgefrorenen Lösungsmittel (dem „Eis“) im Gleichgewicht steht. Es beruht dieses Verfahren also eigentlich auf einer Bestimmung der Löslichkeit des „Eises“ in der dem Lösungsmittel zugesetzten Substanz. Die Methode hat den grossen Vorzug, dass sie gleichmässig bei den verdünnten wie bei den konzentrierten Lösungen anwendbar ist, ausserdem vermeidet man die durch Unterkühlung des Lösungsmittels sowie durch Ein- und Ausstrahlung von Wärme beim Raoultschen Verfahren leicht eintretenden Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung.

1. Versuchsanordnung.

Das Prinzip der Versuchsanordnung ist natürlich, dass man eine beliebige Lösung längere Zeit in ein Bad von konstanter niederer Tem-

[1]) Braunschweig 1893, S. 119.

peratur bringt, und nachdem soviel Lösungsmittel ausgefroren ist, dass die nunmehrige Lösung mit dem Eis im Gleichgewicht steht, eine Portion der Flüssigkeit herausnimmt und auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Die wesentlichste experimentelle Schwierigkeit ist es hierbei, Kältemischungen von genügend konstanter Temperatur herzustellen. Es gelingt dies jedoch mit Hilfe der sogenannten Kryohydrate. Wie bekannt, kann man mit den Kältemischungen, die durch Zusatz eines Salzes zu Eis oder Schnee erhalten werden, eine bestimmte untere Temperaturgrenze — die kryohydratische Temperatur des betreffenden Salzes — nicht überschreiten. Ein Gemenge aus sehr viel überschüssigem Salz und Eis sollte also diese bestimmte niedere Temperatur haben, die konstant bleibt, bis alles Eis weggeschmolzen ist. In der Praxis habe ich aber in dieser Weise keine befriedigenden Resultate erhalten, indem die durch Zusammenrühren hergestellten Gemenge von Salz und Eis (oder Schnee) wahrscheinlich nicht innig genug sind, um die charakteristischen Eigenschaften der Kryohydrate zeigen zu können.

Es ist dies erst der Fall, wenn man das Gemisch durch Ausfrieren einer konzentrierten Salzlösung herstellt. Bringt man eine solche in eine intensivere — nicht notwendig konstante — Kältemischung, so friert unter beständigem Sinken der Temperatur so lange Eis aus, bis die Zusammensetzung des Kryohydrats erreicht ist, der Rest behält die kryohydratische Temperatur bis zur vollständigen Erstarrung mit genügender Konstanz bei. Da man eine ziemlich grosse Menge Salz gebraucht, um ein Bad von hinreichender Grösse zu bekommen, so ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden Salze beschränkt[1]). Man kann sich indessen leicht dadurch helfen, dass man Gemische zweier oder mehrerer Salze verwendet. Auf diese Weise konnte ich leicht Bäder von allen möglichen Temperaturen zwischen 0^0 und -30^0 herstellen.

Mein Apparat bestand aus einem weiten Reagierglase von etwa 4 cm Durchmesser, das durch einen Korkpfropfen verschlossen war. Zwei Durchbohrungen in diesem liessen ein Thermometer und einen Platinrührer hindurchtreten. Die benutzten Thermometer waren bei Temperaturen bis -6^0 ein Beckmannsches in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes, bei niederen Temperaturen ein gewöhnliches in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes und mit einem Normalinstrument verglichenes Thermometer. Das Reagierglas stand in einem etwa 15 cm weiten Becherglase, welches das Kryohydrat enthielt; das Becherglas wiederum in einem weiten Gefäss mit einer Kältemischung

---

[1]) Eine Tabelle der von Guthrie gemessenen kryohydratischen Temperaturen von Salzlösungen findet sich in Beibl. zu Wied. Ann. **1**, 1 (1877).

von etwas niederer Temperatur als der Gefriertemperatur des Kryohydrates.

Nachdem das Reagierglas mit der Lösung etwa $^1/_2$ Stunde in dem Kryohydrat gestanden hatte, und durch häufiges Umrühren eine gleichmässige Abscheidung fein verteilten Eises bewirkt war, wurde der Korkpfropfen gelüftet und eine Probe der Lösung mit einer Kapillarpipette entnommen. In Zwischenräumen von etwa 10 Minuten wurden noch mehrere Proben herausgenommen, um Gewissheit zu haben, dass die Lösung ihre Zusammensetzung nicht mehr änderte, also im Gleichgewicht mit dem abgeschiedenen Eise war.

Je nach der Art und Weise, wie man die Resultate der Messung zur Berechnung verwenden will, wird man entweder ein bestimmtes Volumen der Lösung zur Analysierung entnehmen [1]) oder ein beliebiges Volumen herausheben und im Wägegläschen abwägen. Vereinigt man beides, so erhält man nebenbei das spezifische Gewicht der Lösung.

2. Versuche mit Chlorwasserstoffsäure.

Die Versuche mit wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoffsäure wurden in der angegebenen Weise ausgeführt. Da aus den Resultaten der Beobachtung die molekulare — d. h. die durch 1 g Mol. in 100 g Lösung hervorgerufene — Gefrierpunktserniedrigung berechnet werden sollte, wäre es am vorteilhaftesten gewesen, nur das Gewicht der aus der Lösung entnommenen Proben zu bestimmen. Um jedoch auch einige andere Versuchsreihen mit verwenden zu können, bei denen ich nur bestimmte Volumina herauspipettiert hatte, musste ich die Dichte der Lösungen kennen und daher Volumen und Gewicht der Proben messen. Der Gehalt an HCl wurde durch Titration mit Baryumhydroxyd bestimmt.

Die für die Dichte der Lösungen vom Normalgehalte [2]) n bei den Gefriertemperaturen t gefundenen Zahlen [3]) sind in folgender Tabelle gegeben (siehe Tabelle 1).

[1]) In diesem Falle ist es vorteilhaft, wenn man nicht durch Eintauchen einer warmen Pipette Temperatur und Volumen der eingesogenen Flüssigkeit ändert. Man verfährt dazu am besten so, wie ich es früher (diese Zeitschr. **17**, 328) beschrieben habe.

[2]) Unter Normalgehalt n verstehe ich die Anzahl g-Mol. HCl, die in 1000 cc der Lösung enthalten sind.

[3]) Jede Zahl ist der Mittelwert aus 4—5 Beobachtungen.

Tabelle 1.

Dichten der Salzsäure-Lösungen.

n	t	s
0·387	— 1·431	1·008
0·461	— 1·706	1·010
1·245	— 5·184	1·022
1·520	— 6·57	1·028
2·120	— 10·11	1·039
2·897	— 14·97	1·057
3·298	— 18·50	1·063
3·500	— 20·25	1·067
3·798	— 23·05	1·073
3·890	— 23·98	1·075
3·920	— 24·31	1·073
4·130	— 26·62	1·078
4·187	— 27·34	1·080
4·307	— 28·84	1·082

Die Werte stellen eine ziemlich genau geradlinige Kurve dar und werden gut durch die Interpolationsformel wiedergegeben:

$$s = 1 + \frac{n.19}{1000}$$

Von Lunge und Marchlewski[1]) sind die spezifischen Gewichte der Salzsäurelösungen bei 15° gemessen worden. Unter der Voraussetzung, dass die für das Intervall von 15°—17° gültigen Temperaturkoëffizienten auch unterhalb 0° ihre Gültigkeit annähernd bewahren, berechnen sich z. B. folgende Werte für s, denen die annähernd entsprechenden aus meiner Tabelle an die Seite gestellt sind:

Lunge und Marchlewski		Eigene Beobachtung	
n	s	n	s
0·4	1·009	0·387	1·008
1·5	1·030	1·520	1·028
3·0	1·060	2·897	1·057
4·0	1·079	3·920	1·073

Es folgt also hieraus, dass die über die Brauchbarkeit der Temperaturkoëffizienten bei niederen Temperaturen gemachte Annahme berechtigt ist.

Die bei meinen Versuchen erhaltenen Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Jede derselben ist auch hier der Mittelwert aus 4—5 Beobachtungen. Es ist n der Normalgehalt; m die

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1891, S. 133.

Anzahl g HCl auf 100 g Wasser; s die Dichte der Lösung (berechnet nach der Interpolationsformel auch da, wo direkte Beobachtungen vorlagen, um Versuchsfehler möglichst zu eliminieren); t die Temperatur, wo die Lösung mit Eis im Gleichgewicht war; E die aus vorstehenden Grössen berechnete molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

Tabelle 2

n	m	s	t	E
0·387	1·42	1·007	— 1·431	36·7
0·461	1·69	1·009	— 1·706	36·7
0·749	2·73	1·014	— 2·910	38·5
0·991	3·67	1·019	— 3·960	39·3
1·245	4·64	1·024	— 5·184	40·8
1·520	5·70	1·028	— 6·57	42·2
1·698	6·38	1·032	— 7·64	43·6
2·037	7·71	1·038	— 9·55	45·2
2·120	8·03	1·040	— 10·11	45·9
2·516	9·60	1·047	— 12·68	48·2
2·740	10·50	1·051	— 14·10	48·9
2·897	11·13	1·055	— 14·97	49·0
3·141	12·12	1·059	— 17·14	51·6
3·298	12·75	1·063	— 18·50	52·9
3·500	13·61	1·066	— 20·25	54·3
3·726	14·54	1·070	— 22·34	56·0
3·798	14·82	1·072	— 23·05	56·6
3·890	15·22	1·074	— 23·98	57·5
3·920	15·35	1·074	— 24·31	57·7
4·130	16·25	1·078	— 26·62	59·7
4·187	16·47	1·080	— 27·34	60·5
4·307	16·98	1·082	— 28·84	61·9

Die Versuche ergeben das den Lösungen mit positiver Verdünnungswärme eigentümliche Ansteigen der molekularen Depression mit der Konzentration[1]).

Zum Vergleich mit meinen Zahlen stellte mir Herr Prof. Nernst gütigst einige Beobachtungen zur Verfügung (Tab. 3). Die letzte Spalte enthält unter E ber. die sich für die m durch Interpolation aus meinen Versuchsreihen ergebenden Werte.

Die hierdurch dargestellte Kurve fällt mit der meinigen fast vollkommen zusammen.

Dasselbe gilt für die Werte von Jones[2]) (Tabelle 4) und von Le Blanc und Noyes[3]) (Tabelle 5).

[1]) Vergl. die Bemerkung von Nernst, Gött. Nachr. 1892, Nr. 12.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 628. [3]) Diese Zeitschr. **6**, 389.

Tabelle 3.

m	*t*	*E*	Spez. Gewicht	Normalgehalt	$E_{ber.}$
0·141	— 0·139	35·9	1·000	0·0386	
0·271	— 0·268	36·0	1·0005	0·0741	
0·506	— 0·495	35·7	1·0015	0·1382	
0·891	— 0·888	36·3	1·0035	0·243	
1·196	— 1·178	35·9	1·0050	0·325	
0·448	— 0·440	35·8	1·001	0·122	
1·082	— 1·050	35·4	1·0045	0·295	
1·677	— 1·670	36·3	1·0075	0·455	36·7
3·71	— 4·04	39·7	1·0175	0·997	39·9

Tabelle 4.

n	*t*	*E*
0·05919	— 0·2167	3·6611
0·08127	— 0·2914	3·5856
0·1025	— 0·3650	3·5609
0·1228	— 0·4383	3·5692

Tabelle 5.

m	*t*	*E*	*s*	*n*	$E_{ber.}$
0·9151	— 0·900	35·86	1·005	0·25	—
1·8414	— 1·885	37·34	1·009	0·50	37·0
3·709	— 3·965	38·98	1·019	1·00	39·3

Auch von Pickering[1]) sind die Gefrierpunkte konzentrierter Salzsäurelösungen gemessen worden. Die beiden durch seine Versuche dargestellten Kurven zeigen indessen einen so unergelmässigen und sowohl von der vorstehend angeführten, als auch von einander so abweichenden Verlauf, dass die Beobachtungen mit aussergewöhnlich grossen Fehlern behaftet zu sein scheinen.

3. Versuche mit Chlorkalium.

Bei den Versuchen mit wässrigen Chlorkaliumlösungen ist besonders zu bemerken, dass hier das Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis sich viel schwieriger herstellt, als bei den Versuchen mit *HCl*. Aus diesem Grunde dürften die Resultate hier wohl auch nicht denselben Grad von Genauigkeit besitzen.

Auch hier wurde wie oben die Dichte der Lösungen bei ihren Gefriertemperaturen bestimmt.

[1]) Berl. Ber. **26**, 280.

Tabelle 6.

n	t	s
0·409	— 1·409	1·019
1·018	— 3·437	1·050
1·387	— 4·835	1·065
2·490	— 8·91	1·119
2·872	— 10·04	1·134
3·026	— 10·75	1·143

Die wie im vorigen Falle nahezu geradlinige Kurve wird durch die Interpolationsformel: $s = 1 + \frac{47 \cdot 3\, n}{100}$ gut dargestellt.

Zum Vergleich berechnete ich die s-Werte nach den Beobachtungen von Kohlrausch[1]) mit Hilfe der von Drecker[2]) bestimmten Ausdehnungskoëffizienten wässriger KCl-Lösungen. Letztere beziehen sich allerdings auf die Temperatur von 20°, es zeigt sich indessen auch hier die Annahme berechtigt, dass sie für niedere Temperaturen annähernd gültig bleiben:

Nach Kohlrausch		Eigene Beobachtung	
n	s	n	s
1·427	1·070	1·387	1·065
3·040	1·145	3·026	1·143

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie für HCl berechnet. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen sind auch hier Mittelwerte aus je 4—5 nahezu übereinstimmenden Beobachtungen.

Tabelle 7.

n	m	s	t	E
0·141	0.836	1·007	— 0·384	34·3
0.241	1·810	1·011	— 0·827	34·1
0·409	3·084	1·019	— 1·389	33·6
0·804	6·133	1·038	— 2·721	33·1
1·018	7·809	1·048	— 3·437	32·8
1·387	10·74	1·066	— 4·696	32·6
1·851	14·53	1·088	— 6·37	32·7
2·126	16·83	1·100	— 7·34	32·5
2·490	19·93	1·118	— 8·66	32·4
2·872	23·24	1·136	— 10·04	32·2
2·975	24·15	1·141	— 10·46	32·3
3·026	24·62	1·143	— 10·75	32·6

[1]) Wied. Ann. **6**, 37 (1879).
[2]) Wied. Ann. **34**, 952 (1888).

Die Reihen von Jones[1])

Tabelle 8.

n	t	E	$E_{ber.}$
0·2	— 0·686	3·430	3·42
0·28	— 0·955	3·41071	3·40
0·352	— 1·192	3·3863	3·38
0·4186	— 1·404	3·3685	3·36

und Kistiakowsky[2])

Tabelle 9.

m	Normalgehalt	t	s	E	$E_{ber.}$
14·83	1·888	— 6·46	1·090	32·5	32·7
7·20	0·939	— 3·17	1·043	32·9	32·9
3·55	0·469	— 1·605	1·022	33·7	33·5
1·763	0·235	— 0·824	1·011	34·9	34·1

zeigen mit den meinigen durchaus befriedigende Übereinstimmung. Es ergiebt sich, dass E hier mit der Konzentration nicht zu- sondern abnimmt, was durch den Zurückgang der Dissociation ohne Schwierigkeit zu erklären ist. Dass die den beiden höchsten Konzentrationen entsprechenden E wieder ansteigen, scheint mir nicht durch Ungenauigkeiten der Beobachtung bedingt zu sein. Es macht sich hier wohl vielmehr dieselbe Eigentümlichkeit der Lösungen mit positiver Verdünnungswärme geltend, auf die bereits bei dem analogen Fall der HCl hingewiesen wurde.

Bis zu höheren Konzentrationen als die Versuchsreihen von Jones und Kistiakowsky gehen die älteren Beobachtungen von Rüdorff[3]) und de Coppet[4]). Die folgenden Tabellen geben die von ihnen bei dem Salzgehalte in den Lösungen gefundenen Gefriertemperaturen. Daneben vermerkt sind die entsprechenden aus meinen Versuchen durch Interpolation sich ergebenden Depressionen.

Die t für die ersten Konzentrationen sind bei beiden Beobachtern kleiner als bei mir. Wahrscheinlich hat bei ihren Versuchen die von aussen einstrahlende oder beim Umrühren erzeugte Wärme den Stand des Thermometers beeinflusst. Für die höheren Konzentrationen finden sie

---

[1]) Diese Zeitschr. **11,** 114.

[2]) Diese Zeitschr. **6,** 109. Die in obiger Tabelle enthaltenen n sind andere als die von Kistiakowsky gegebenen Zahlen; weil dieser unter Normalgehalt den Gehalt an g-Mol. in 1000 g H_2O versteht, mussten seine Zahlen entsprechend umgerechnet werden.

[3]) Pogg. Ann. **114,** 71 (1861).

[4]) Ann. Chim. Phys. (4) **25,** 505 (1872).

durchweg zu grosse Depressionen. Hier scheint der bereits anfangs erwähnte — den beiden Forschern übrigens auch wohl bekannte — Übelstand der gewöhnlichen Methode der Gefrierpunktsbestimmung seinen Einfluss geltend zu machen, indem die Lösungen durch Auskrystallisieren von Eis konzentrierter geworden waren.

Tabelle 9a.

m	t Rüdorff	t ber.
1	— 0·45	— 0·460
2	— 0·9	— 0·914
4	— 1·8	— 1·796
6	— 2·65	— 2·658
8	— 3·55	— 3·520
10	— 4·4	— 4·380
12	— 5·35	— 5·26

Tabelle 9b.

m	t de Coppet	t ber.
6·37	— 2·85 u. 2·9	— 2·818
10·6	— 4·8	— 4·643
12·74	— 5·85	— 5·58
16·94	— 7·75	— 7·39
21·23	— 9·7	— 9·21
25·48	— 11·5	— 11·09

De Coppet giebt übrigens an, dass seine Lösung ($m = 25·48$) übersättigt war; dass bei — 11·5° erst Salz ausfiel, ehe die Eisabscheidung begann. Der obige Salzgehalt und die Temperatur — 11·5° gehören demnach nicht zusammen, und es ist unzulässig, wenn man die de Coppetschen Tabellen weiter als bis zu Lösungen von ($m = 21·23$) benutzt, wie z. B. Dieterici[1]) dies anscheinend gethan hat. Die Temperatur — 11·5° würde nach der Beobachtung von De Coppet also der kryohydratischen Temperatur des KCl entsprechen. Guthrie[2]) giebt dafür — 11·4° an. Dieterici[3]) hat die Versuchsergebnisse von Rüdorff und de Coppet benutzt, um nach einer von ihm gegebenen Formel die osmotischen Arbeiten zu berechnen, welche geleistet werden beim Zusatz 1 g-Mol H_2O zu den Salzlösungen bei 0°. Die Formel lautet:

$$\pi_0 = I \left\{ (S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta_1}{\vartheta_1} - \frac{1}{2} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta_1}{\vartheta_1}\right)^2 + \frac{1}{3} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta_1}{\vartheta_1}\right)^3 \right.$$

wo I das mechanische Wärmeäquivalent (43·25 kgcm),

S_0 die molekulare Schmelzwärme des Wassers (1437 Kal.),

$(c_w - c_e)$ die Differenz der spezifischen Wärmen von Wasser und Eis (18 × 0·475 Kal. /°) nach Petterson,

$\vartheta^0 = 273°$,

ϑ_1 die Gefriertemperatur der Lösung darstellt.

[1]) Wied. Ann. **52**, 272 (1894).

[2]) Ref. Wied. Ann. **1**, 1 (1877). [3]) L. c.

Die Formel entspricht der bereits von Arrhenius[1]) abgeleiteten, unterscheidet sich aber hiervon durch die Einführung der Verdünnungswärme v_0. Letztere berechnete Dieterici aus den von Scholz[2]) beobachteten Lösungswärmen. Ich habe gleichfalls die von Dieterici angegebenen v_0-Werte benutzt.

Es ist für $m = 3{\cdot}72$ $\quad v_0\,18 = 1{\cdot}63$ Kal.
$= 7{\cdot}45$ $\quad = 5{\cdot}96$
$= 14{\cdot}90$ $\quad = 19{\cdot}5$
$= 22{\cdot}35$ $\quad = 34{\cdot}26$

Wenngleich die v_0 den S_0 gegenüber klein sind, so ist die durch Einführung derselben bedingte Korrektion doch nicht unerheblich. Für $m = 22{\cdot}35$ ist z. B. $\pi_0 = 2274$, und wenn $v_0 = 0$ gesetzt wird: $\pi_0 = 2220$.

In der folgenden Tabelle 10 bedeutet:

m die Anzahl g Salz auf 100 g Wasser,

$(\vartheta_0 - \vartheta_1)$ die Gefrierpunktsdepression,

π_0 die mit Hilfe der letzteren nach der Formel von Dieterici berechnete osmotische Arbeit.

Die letzte Spalte enthält ferner die osmotischen Arbeiten, die Dieterici aus den von ihm gemessenen Dampfspannungserniedrigungen nach der van't Hoff'schen Formel

$$\pi_0 = R\,\vartheta_0 \ln \frac{p_w}{p_s}$$

berechnet hat.

Tabelle 10.

m	$\vartheta_0 - \vartheta_1$ (nach Rüdorff und de Coppet)	π_0 (nach Rüdorff und de Coppet)	$\vartheta_0 - \vartheta_1$ (nach eigener Beobachtung)	π_0 (nach eigener Beobachtung)	$R\,\vartheta_0 \ln \frac{p_w}{p_s}$
		kg/cm²		kg/cm²	kg/cm²
3·72	1·66°	377·8	1·667°	378·5	372·5
7·45	3·325	761.7	3·284	755·5	752
14·90	6·67	1545	6·53	1514	1520
22·35	10·02	2348	9·69	2274	2261
26·82	12·15	2864			

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den aus den Gefrierpunkts- und den Dampfdruck-Depressionen berechneten osmotischen Drucken nach meinen Versuchsergebnissen erheblich besser, als bei Benutzung der älteren Zahlen. Gleichzeitig wird dadurch erwiesen, dass die von Dieterici bei der Berechnung benutzten Daten über Schmelzwärme, spezifische Wärme des Wassers u. s. w. recht zuverlässig sind.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 90 (1892).
[2]) Wied. Ann. **45**, 194 (1892).

Benutzt man übrigens zur Berechnung der π_0 die ursprüngliche Form der Dietericischen Gleichung, wo $\ln \frac{\vartheta_0}{\vartheta_1}$ noch nicht durch eine Reihe ersetzt ist, so wird die Übereinstimmung noch besser. Dann ist z. B für $m = 22{\cdot}35$, $\pi_0 = 2261$, also genau der nach van't Hoff gefundene Wert.

Führt man in die Formel

$$\pi_0 = R\vartheta_0 \ln \frac{p_w}{p_s}$$

die aus meinen Gefrierpunktsdepressionen erhaltenen Werte von π_0 ein, so kann man die Quotienten $\frac{p_w}{p_s}$ berechnen. Im folgenden sind nun nebeneinandergestellt:

1. die so berechneten Quotienten, 2. die nach den Dampfspannungsmessungen von Dieterici, 3. von Fischer[1]), 4. von Juhlin[2]), 5. von Ramsay und Young[3]), 6. von Tammann[4]) sich ergebenden Werte $\frac{p_w}{p_s}$.

Tabelle 10a.

T	Roloff	Dieterici	Fischer	Juhlin	Ramsay und Young	Tammann
— 1·667°	1·017	1·017	1·015	1·015	1·017	—
— 3·284	1·033	1·033	1·034	1·028	1·036	1·033
— 6·53	1·068	1·068	1·070	1·060	1·085	1·069
— 9·69	1·103	1·103	1·103	1·095	1·153	1·108

Die beiden ersten Kolumnen beziehen sich auf 0°, die 3., 4., 5. auf die Gefriertemperaturen der Lösungen, die 6. auf 100°. Die gute Übereinstimmung zwischen 1, 2 und 6 zeigt aber, dass das Babosche Gesetz ziemlich streng gilt[5]) und dass eine nahezu vollständige Übereinstimmung auch zwischen den Kolumnen 1—5 erwartet werden darf.

Die Zahlen von Fischer schliessen sich in der That denen von Dieterici und mir recht gut an, weniger gut die von Juhlin und Ramsay. Es dürften also auch die neueren Dampfspannungsmessungen von Juhlin noch mit erheblichen Versuchsfehlern behaftet sein.

4. Versuche mit Essigsäure.

Das Gleichgewicht zwischen Eis und Lösung stellte sich hier noch weit schwieriger her, als beim KCl. Die gefundenen Zahlen können also noch weniger Anspruch auf dieselbe Genauigkeit wie die bei HCl gefundenen machen.

[1]) Wied. Ann. **28**, 418 (1886). [2]) Diese Zeitschr. **14**, 187 (Ref.).
[3]) Phil. Trans. (2) **175**, 476 (1885). [4]) Nach Dieterici: Wied. Ann. **42**, 528.
[5]) Vergl. Dieterici, l. c.

Die Dichten der mit dem Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösungen wurden auch hier bei einer Anzahl von Versuchen bestimmt.

Tabelle 11.

Normalgehalt	Gefrier-temperatur	Dichte
0·410	— 0·795	1·004
1·264	— 2·425	1·013
2·019	— 3·910	1·019
3·600	— 7·24	1·031
4·829	— 9·78	1·041
6·598	— 14·01	1·053
8·441	— 18·39	1·065
9·642	— 22·30	1·075
10·820	— 25·90	1·079
11·190	— 27·47	1·080

Die Werte stellen eine, wenn auch recht regelmässig, so doch diesmal durchaus nicht geradlinig verlaufende Kurve dar. Eine einfache Interpolationsformel aufzustellen war daher nicht möglich, und zur Ermittelung der *s*-Werte bei den Versuchen, wo die Dichte nicht direkt bestimmt war, musste die graphische Methode benutzt werden.

Die folgende Tabelle, deren Zahlen gleichfalls die Ergebnisse von je 4—5 Einzelbeobachtungen darstellen, ist in der gleichen Weise angeordnet, wie in den beiden vorher besprochenen Fällen.

Tabelle 12.

n	m	s	t	E
0·207	1·25	1·002	— 0·406	19·4
0·410	2·51	1·004	— 0·795	19·0
1·264	8·10	1·013	— 2·425	18·0
1·364	8·78	1·014	— 2·641	18·0
2·019	13·45	1·019	— 3·910	17·4
3·204	23·17	1·029	— 6·43	16·6
3·600	26·50	1·031	— 7·24	16·4
4·829	38·58	1·041	— 9·78	15·2
5·983	52·04	1·049	— 12·62	14·6
6·598	60·25	1·053	— 14·01	13·9
7·103	67·54	1·057	— 15·22	13·5
8·441	90·62	1·065	— 18·39	12·2
9·241	107·4	1·070	— 20·74	11·6
9·642	116·6	1·075	— 22·30	11·5
10·312	135·4	1·076	— 24·24	10·7
10·820	151·3	1·078	— 25·90	10·3
11·190	164·2	1·080	— 27·47	10·0

Die Kolumne der E-Werte zeigt anfangs nahezu den normalen Wert 18. Die Essigsäure ist ja bekanntlich nur ein schwacher Elektrolyt. Mit zunehmender Konzentration geht E weit unter 18 herunter, was durch eine fortschreitende Bildung von Doppelmolekülen zu erklären ist.

Es liegen in der Litteratur nur wenige Gefrierpunktsbestimmungen in wässrigen Essigsäurelösungen vor. Ältere Versuche von Rüdorff[1]), die in folgender Tabelle für den vorliegenden Zweck umgerechnet sind, ordnen sich nicht vollständig, aber wenigstens nahezu in die Reihe meiner Bestimmungen ein. Sie sind aber nach der älteren — Raoultschen — Methode gemacht und sind deshalb bei höheren Konzentrationen mit grossen Versuchsfehlern behaftet.

Tabelle 13.

Wassergehalt in %	m	t	E	$E_{\text{ber.}}$
81·9	22·1	— 6·3	17·1	16·7
61·7	62·1	— 14·5	14·0	13·8
49·4	102·5	— 19·8	11·6	11·8
38·1	162·5	— 24·0	8·9	10·0

An neueren Bestimmungen habe ich nur die folgenden (Tab. 14) von Abegg[2]) mitgeteilten finden können. Dieselben bilden eine Kurve, die mit der durch meine Versuche dargestellten nahezu vollkommen zusammenfällt.

Tabelle 14.

n	t	$t_{\text{ber.}}$
1·022	— 1·922	— 1·908
2·116	— 4·07	— 4·112
3·126	— 6·252	— 6·26
5·244	— 10·872	— 10·80

Meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Professor Dr. Nernst, möchte ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank dafür aussprechen, dass er mir die Anregung zur vorstehenden Arbeit gegeben und mich bei der Ausführung derselben durch sein Interesse und seine wertvollen Ratschläge so erheblich gefördert hat.

[1]) Berl. Ber. **3**, 390.

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 2.

Göttingen, Physikal. Institut (Abteil. f. physik. Chemie), März 1895.

Zur Frage über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von

A. A. Jakowkin.

Berthelot und Jungfleisch[1]) haben experimentell bewiesen, dass ein Stoff zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln sich ebenso verteilt, wie im Falle der Absorption eines Gases durch irgend ein Lösungsmittel: in jedem Fall bleibt der Verteilungskoëffizient, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes in beiden Phasen konstant. In letzterer Zeit haben van't Hoff[2]) und Riecke[3]) auf theoretischem Wege gezeigt, dass dieses unter dem Namen Henry bekannte Gesetz nur in dem Falle anwendbar ist, wenn bei dem Übergang aus einer Phase in die andere das Molekulargewicht des Stoffes konstant bleibt. Ist aber das Molekulargewicht des einen Stoffes in der ersten Phase n-mal kleiner als das in der zweiten, so bleibt das Verhältnis der n-ten Potenz der Konzentration von der ersten Phase zu der Konzentration der zweiten konstant.

Dieses Gesetz, welches man das potenzierte Henrysche Gesetz nennen kann, wurde von W. Nernst[4]) sowohl theoretisch, als auch experimentell bestätigt.

Aulich[5]) und Nernst[6]) haben gezeigt, dass der Verteilungssatz zum Studium des Gleichgewichts gelöster Stoffe angewendet werden kann. Von dem Begriffe der halbdurchlässigen Membranen ausgehend, bin ich auch zu demselben Schlusse gelangt.

Manchmal erscheint die Verteilungsmethode oder die Methode der halbdurchlässigen Membranen als die einzig bequeme und präzise zum Studium des erwähnten Gleichgewichts. Deshalb habe ich die Verteilung von Brom und Jod zwischen Wasser, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid und Bromoform untersucht, um die erwähnte Verteilung zum Studium der Dissociation der Metall-Polyhaloïde anzuwenden.

---

[1]) Ann. chim. et phys. **4**, 26. 400.
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 322. [3]) Diese Zeitschr. **7**, 97.
[4]) Diese Zeitschr. **8**, 111. [5]) Diese Zeitschr. **8**, 105. [6]) l. c.

Zu meiner Arbeit wurde destilliertes, von Kohlensäure befreites Wasser angewendet, welches durch längeres Durchströmen von kohlensäurefreier Luft erhalten war. Der käufliche Schwefelkohlenstoff wurde nach Cloëz'[1]) und Obachs[2]) Methoden rectifiziert; mit ungelöschtem Kalk geschüttelt und über demselben destilliert, ferner mit metallischem Quecksilber, sodann mit trockenem Quecksilberchlorid digeriert und über letzterem nochmals destilliert. Der auf solche Weise erhaltene Schwefelkohlenstoff hatte einen angenehmen aromatischen Geruch.

Reines Jod ohne Spuren von Brom und Chlor wurde noch mit einer schwachen Lösung von Kaliumjodid und dann mehrmals mit Wasser bis zur völligen Entfernung von Kaliumjodid durchgewaschen.

Meine Versuche wurden bei 25° angestellt. Zum Studium des Verteilungsgleichgewichts wurden circa 50 ccm Jodlösung in CS_2 mit einem halben Liter Wasser fünf Minuten lang bei 25° tüchtig geschüttelt, wonach die Mischung in einem auf 25° eingestellten Thermostaten nach d'Arsonval bis zur völligen Durchsichtigkeit der Schichten gehalten wurde.

Um die Konzentration des Jod zu bestimmen, wurden 400 ccm Wasserlösung und 5—20 ccm Schwefelkohlenstofflösung (nach Zusatz von Kaliumjodid) mittels unterschwefligsaurem Natron titriert. Es wurde besonders darauf geachtet, dass sich dabei kein Jodwasserstoff bildete. War der Schwefelkohlenstoff völlig rein, so entstand gewöhnlich während des Versuches kein Jodwasserstoff; war es nicht der Fall, so bemerkten wir nur geringe Mengen von Jodwasserstoff, bei meinen Versuchen nicht mehr, als 0·005 gr pro Liter. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; jede Konzentration ist der Mittelwert mehrerer Versuche. A ist die Konzentration der Wasserschicht, C die des Schwefelkohlenstoffs.

Tabelle 1.
Die Verteilung von Jod zwischen CS_2 und Wasser bei 25°.

A	C	$k = C/A$
0·2571	167·6	651·8
0·2195	140·2	638·7
0·1947	122·0	626·4
0·1743	108·3	620·0
0·1605	98·27	612·2
0·1229	73·23	595·8
0·1104	65·81	596·0
0·0939	55·29	590·5
0·0518	30·36	586·2

[1]) Jahresber. 1869, 243. [2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **26**, 282.

Die Veränderlichkeit der Verteilungskoëffizienten hängt, wie unten nachgewiesen wird, von der Veränderung des Molekulargewichts des Jods in der CS_2-Lösung mit der Veränderung der Konzentration ab.

Bei dem Studium der Jodverteilung zwischen denselben Lösungsmitteln sind Berthelot und Jungfleisch (l. c.) bei 18° zu folgenden Resultaten gelangt.

Tabelle 2.

A	C	C/A
0·41	174	420
0·32	129	400
0·16	66	410
0·10	41	410
0·017	7·6	440

Der Unterschied zwischen meinen Zahlen und denen von Berthelot und Jungfleisch beträgt von 45% bis 70%. Der Koëffizient ist nach meinen Versuchen bei 18° noch grösser und beträgt 600 bis 685. Die Richtigkeit meiner Resultate wird durch die Löslichkeitsgrösse von Jod in Wasser und CS_2 bestätigt, sowie auch durch die Resultate der Verteilung von Jod zwischen CS_2 und Wasserlösungen von Kaliumjodid bei verschiedenen Konzentrationen. Wahrscheinlich entstand der Irrtum in den Angaben von Berthelot und Jungfleisch dadurch, dass sich bei ihren Versuchen eine bedeutende Menge von Jodwasserstoff bildete, was den Forschern leicht entgehen konnte, da sie das Jod mittels Schwefligsäurelösung titrierten.

Das als Präparat von Kahlbaum erhaltene Bromoform wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der bei 147·5° siedende Teil (welcher sogar bei —8° nicht gefror) wurde mehrere Tage über Brom gehalten. Die Fraktion 147·5°—149·5° liessen wir in schmelzendem Eise erstarren, schieden den flüssigen Teil ab, fügten ihn zu der Fraktion bis 147·5° und destillierten das Ganze aufs neue. Diese Rektifikation wurde so lange wiederholt, bis die Fraktion von 147·5—149·5° gänzlich gefror. Auf das gereinigte Präparat bleibt Jod in Gegenwart von Wasser fast ohne Wirkung (was man aus der Abwesenheit von Jodwasserstoff schliessen kann), Brom wirkt nur sehr schwach.

Tabelle 3.

Die Verteilung von Jod zwischen $CHBr_3$ und Wasser bei 25°.

A	C	C/A
0·2736	144·36	527·6
0·1752	85·11	485·7
0·1084	49·93	460·5
0·0757	32·65	431·7
0·0517	22·19	429·3

Wie schon beim Schwefelkohlenstoff wächst der Verteilungskoëffizient ununterbrochen mit der Konzentration.

Die grösste Konstanz besitzt der Verteilungskoëffizient des Jods zwischen CCl_4 und Wasser. Das völlig reine Kahlbaumsche Präparat von CCl_4 siedete bei 76—77°.

Tabelle 4.

Die Verteilung von Jod zwischen CCl_4 und Wasser bei 25°.

A	C	k
0·2913	25·61	87·91
0·1934	16·54	85·51
0·1276	10·88	85·30
0·0818	6·966	85·13
0·0516	4·412	85·77

Die Konstanz des Koëffizienten hängt ohne Zweifel davon ab, dass die Konzentration des Jod in CCl_4 wegen seiner geringen Löslichkeit keinen hohen Grad erreicht.

Bei der Verteilung des Broms zwischen denselben Lösungsmitteln bleibt der Koëffizient auch nicht ohne Änderung, wie es folgende Tabellen zeigen.

Tabelle 5.

Die Verteilung von Brom zwischen CS_2 und Wasser bei 25°.

7·545	691·9	91·71
4·109	338·6	82·41
2·660	217·4	81·72
2·544	207·7	81·66
1·740	140·38	80·67
1·2878	103·7	80·51
0·8073	64·44	79·83
0·5046	39·64	78·38

Tabelle 6.

Die Verteilung von Brom zwischen $CHBr_3$ und H_2O bei 25°.

5·424	373·6	68·88
3·838	264·7	68·80
2·368	161·5	68·19
1·348	90·17	66·90
0·766	50·49	65·84
0·366	23·62	64·85

Tabelle 7.

Die Verteilung von Brom zwischen CCl_4 und H_2O bis 25°.

14·42	545·2	37·82
10·80	372·2	34·44

A	C	h
7·901	252·8	32·01
7·163	225·8	31·52
6·803	218·5	32·12
5·651	172·6	30·54
3·216	94·84	29·48
2·054	58·36	28·41
1·266	35·92	28·37
0·7711	21·53	27·92
0·5761	15·72	27·26
0·4476	12·09	27·02
0·3803	10·27	27·00
0·2478	6·691	27·00

Berthelot und Jungfleisch haben bei ihren Versuchen über den Zusammenhang zwischen der Verteilung und Löslichkeit der Stoffe bemerkt[1]): „Ein Lösungsmittel von grösserer Aktivität (in welchem der Stoff mehr löslich ist) absorbiert bei der Verteilung mehr aufgelösten Stoffes, als ein anderes Lösungsmittel; diese beinahe selbstverständliche Regel hat uns keine einzige Ausnahme gezeigt.“ Dennoch fand Berthelot keine Übereinstimmung zwischen Verteilung und Löslichkeit, als er die Frage quantitativ untersuchte.

Wir haben bereits gesehen, dass der Verteilungskoëffizient zwischen flüssigen Lösungsmitteln sich gewöhnlich ändert und zwar, wie es die Tabellen zeigen, nach einem bestimmten Grenzwert strebt, wenn die Konzentration sich der Null nähert. Wollten wir nun diesen bestimmten Grenzwert des Koëffizienten mit der Löslichkeit vergleichen, so würden wir schwerlich ein quantitatives, selbst kein qualitatives Verhältnis finden. So löst z. B. Benzol in starken Lösungen mehr Trichlorbuttersäure, als Wasser (4 mal mehr), und in schwachen umgekehrt ($1^1/_2$ mal weniger, als Wasser)[2]). Diesen Grenzwert können wir also nicht mit der Löslichkeit vergleichen. Es ist leicht zu beweisen, dass bei der Vergrösserung der Konzentration der Verteilungskoëffizient ebenfalls nach einem bestimmten Grenzwert strebt, welcher dem Verhältnis der Löslichkeitsgrössen des Stoffes in beiden unvermischbaren Lösungsmitteln gleich ist. In der That bleibt bei Verteilungsgleichgewicht der Partialdruck des sich verteilenden Stoffes in beiden Phasen gleich (Gesetz von Konowalow). Bringen wir beide gesättigte Lösungen mit einem Überschuss des aufzulösenden Stoffes zusammen, so wird sein Dampfdruck dem Partialdruck der gesättigten Lösungen gleich sein. Sind beide

[1]) l. c. S. 409.

[2]) Nernst und Hohmann, Diese Zeitschr. **11**, 352.

Lösungsmittel ineinander ganz unlöslich, so bleibt bei gegenseitiger Berührung der Lösungen das Gleichgewicht unverändert. Der Verteilungskoëffizient ist also dem Verhältnis der Löslichkeitsgrössen gleich[1]).

Obgleich dieser Satz augenscheinlich ist, kam Berthelot auf Grund seiner Versuche zu dem Schlusse, dass weder in dem höchsten noch in dem niedrigsten Grenzwert eine unmittelbare Beziehung zwischen der Löslichkeit und dem Teilungskoëffizienten existiert. So löst sich nach Berthelot (l. c.) in 1 Liter Schwefelkohlenstoff bei 18° 185 g J_2 und in 1 Liter Wasser 1·4 g J_2; das Verhältnis ist 132; der Verteilungskoëffizient ist hingegen nach Berthelots Versuchen bei 18° gleich 400—440 und nach den meinigen 585—655 bei 25° (und 600—670 bei 18°). Die Abwesenheit eines Zusammenhanges zwischen Verteilung und Löslichkeit, welche Berthelot behauptet, scheint durch meine Experimente noch mehr bestätigt zu werden. Indessen ist dies nicht der Fall: der Mangel an Übereinstimmung rührt von den irrtümlichen Versuchen Berthelots über die Verteilung des Jod und über dessen Löslichkeit im Wasser her. Nach Gay-Lussac löst ein Liter Wasser 0·14 g Jod; nach Dossios und Weith[2]) 0·16 g bei 6·3°; nach Wittstein[3]) 0·18 g bei 10—12°; nach Bosse 0·264 g bei 15°; nach meinen Versuchen 0·3387 g bei 25°; folglich müssen wir bei 18° eine Löslichkeit von etwa 0·3 g erwarten; Berthelot hingegen giebt 1·4 g, d. h. 4½ mal mehr, als erwartet. Ausserdem behauptet er, die Löslichkeit vergrössere sich mit der Zeit infolge der langsamen Bildung von Jodwasserstoff[4]). Bei meinen Versuchen über die Löslichkeit des Jods im Wasser bildete sich keine Spur von Jodwasserstoff. Folgende Tabelle enthält die Resultate meiner Versuche über die Löslichkeit des Jods im Wasser, CS_2, $CHBr_3$ und CCl_4 und den Vergleich des gefundenen Verhältnisses mit dem durch das Extrapolieren berechneten.

Tabelle 8.

Löslichkeit von Jod bei 25°		Verhältnis gef.	Verhältnis ber.
in Wasser	0·3387	—	—
in CS_2	230·0	679	685
in $CHBr_3$	189·55	559	558·5
in CCl_4	30·33	89·6	89·7

[1]) Siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (1. Aufl.) I, S. 402.

[2]) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 379.

[3]) J. 1857, S. 123.

[4]) Die Bildung sogar grösserer Menge von Jodwasserstoff blieb von Berthelot, wie oben gesagt, unbemerkt.

Bei $CHBr_3$ und CCl_4 herrscht eine vollkommene Übereinstimmung; bei CS_2 merkt man eine sehr geringe Abweichung, die vielleicht daher rührt, dass CS_2 im Wasser etwas löslich ist.

Die Verteilung der Stoffe zwischen zwei Lösungsmitteln hängt also von deren Löslichkeit ab. Wäre das Molekulargewicht des Stoffes in beiden Lösungsmitteln gleich und unveränderlich, so wäre auch der Verteilungskoëffizient bei jeder Konzentration derselbe und zwar dem Verhältnis der Löslichkeitsgrössen gleich. Die Inkonstanz der Koëffizienten zeigt die Veränderung des Molekulargewichts, d. h. die Dissociation der polymerisierten Molekeln des Stoffes in einfachere an [1]). Deshalb kann man auf Grund der Löslichkeit und des niedrigsten Grenzwertes des Koëffizienten (wenn die Dissociation vollständig ist) die Konzentration der Wasserschichte für jede beliebige Konzentration des Jod in CS_2, $CHBr_3$ und CCl_4 leicht berechnen. Bezeichnen wir durch m die Konzentration der einfachen Molekeln, durch x die gesamte Konzentration des Jods in gesättigter Lösung von CS_2, $CHBr_3$ und CCl_4, durch $x-m$ die Konzentration der Doppelmolekeln, so wird die Dissociationsgleichung folgende sein:

$$\frac{m^2}{x-m}=k.$$

Die Grösse m finden wir aus der Gleichung $\frac{x}{m}=\frac{H}{h}$ [2]), wo h den Verteilungskoëffizienten bei unendlich kleiner Konzentration des Jods bezeichnet und H das Verhältnis der Löslichkeitsgrössen ist. Wenn wir aus dieser Gleichung die Grösse k bestimmen und dieselbe für jeden beliebigen Wert von x einführen, so finden wir die Konzentration der Wasserschicht y aus der Gleichung:

$$y=\frac{m}{h}=\frac{\sqrt{k^2+4kx}-k}{2h}.$$

Folgende Tabellen enthalten die Resultate der berechneten Konzentration der Wasserschicht im Vergleich zu den gefundenen.

---

[1]) In einigen Fällen kann auch bei veränderlichem Koëffizienten die Dissociation nicht in jeder Phase zu Tage treten und tritt nur beim Übergange aus einer Phase in die andere ein.

[2]) Nach Nernst (l. c.) verteilt sich jede Art der Molekeln unabhängig von einander; in der Wasserphase sind aber bei allen Konzentrationen nur einfache Jodmoleküle (J_2) enthalten.

Tabelle 9.

Die Verteilung von J_2 zwischen H_2O und $CHBr_3$; $k = 383$; $h = 410$.

C	A ber.	A gef.
189·55	—	0·3387
144·36	0·2729	0·2736
85·11	0·1748	0·1752
49·93	0·1090	0·1084
32·65	0·0708	0·0757
22·19	0·0518	0·0517

Tabelle 10.

Die Verteilung von Jod zwischen H_2O und CCl_4; $k = 538·2$; $h = 85·0$.

C	A ber.	A gef.
30·33	—	0·3387
25·61	0·2879	0·2913
16·54	0·1889	0·1934
10·88	0·1253	0·1276
6·966	0·0812	0·0818
4·412	0·0512	0·0516

Tabelle 11.

Die Verteilung von Jod zwischen H_2O und CS_2; $k = 1235$; $h = 585$.

C	A ber.	A gef.
230·0	—	0·3387
167·6	0·2556	0·2571
140·2	0·2171	0·2195
122·0	0·1939	0·1947
108·3	0·1714	0·1743
98·27	0·1565	0·1605
73·23	0·1167	0·1229
65·81	0·1071	0·1104
55·29	0·0907	0·0939
30·36	0·0520	0·0518

Beinahe in allen Fällen stimmt der Versuch mit der Theorie überein; einen kleinen Unterschied bemerken wir für CS_2, was wahrscheinlich von der teilweisen Löslichkeit von CS_2 im Wasser herrührt.

Auf solche Weise ist die Verteilung der Stoffe durch ihre Löslichkeit und ihren Molekularzustand bedingt.

Einige Abweichungen von dem Henryschen Gesetz bei der Absorption der Gase durch Wasser (z. B. der Kohlensäure) kann man aus der Veränderung des Molekulargewichts erklären. Nach den Angaben von Wroblewski[1]) verkleinert sich der Absorptionskoëffizient der Kohlensäure (d. h. das Verhältnis zwischen dem Druck und der Konzentration

[1]) Wied. Ann. **18**, 290.

von CO_2 in der Wasserphase) stark mit Vermehrung der Konzentration. Die Verminderung wird noch stärker, wenn wir statt des Absorptionskoëffizienten rationeller den Verteilungskoëffizienten, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes in beiden Phasen betrachten. Wenn man die Abweichungen der Kohlensäure von dem Avogadroschen Gesetze in gasförmiger Phase sich von der Bildung der doppelten Moleküle (C_2O_4) herrührend denkt, so kann man, angenommen, dass die letzteren in der Wasserphase nicht entstehen, diese Abweichungen vom potenzierten Henryschen Gesetz aus erklären.

Die Grösse der Abweichungen von dem Avogadroschen Gesetze wurde nach der Formel von Clausius

$$\left\{p + \frac{C}{T(v+\beta)^2}\right\}(v-\alpha) = RT$$

berechnet, wobei für CO_2 $C = 2{\cdot}092$; $\alpha = 0{\cdot}000866$ und $\beta = 0{\cdot}000949$[1]).

Die Polymerisationsgrösse wurde mit Hilfe des Verhältnisses zwischen dem Anfangswerte pv (bei 1 Atm.) und den folgenden gefunden. Bezeichnen wir durch n die Grösse dieser Polymerisation, durch s die Konzentration der Wasserphase, nach den Angaben von Wroblewski mit Hilfe einer Interpolation berechnet, und durch p_1 die Konzentration der gasförmigen Phase, welche dem Volum umgekehrt proportional ist, so erhalten wir nach dem Henryschen potenzierten Gesetze:

$$\frac{s}{\sqrt[n]{p_1}} = s\sqrt[n]{v} = \text{konst.}$$

Tabelle 12.

Die Absorption von CO_2 durch Wasser bei 0°.

v	p	p_1	s	n	sv	$s\sqrt[n]{v}$
1	1	1	1·797	1	1·797	1·797
0·2	4·8658	5	8·428	1·0275	1·686	1·760
0·1	9·421	10	15·24	1·0615	1·524	1·742
0·06	14·96	16²/₃	21·90	1·114	1·314	1·752
0·04	21·156	25	27·64	1·182	1·106	1·814
0·03	26·557	33¹/₃	31·64	1·254	1·049	1·929
0·025	30·346	40	33·92	1·301	0·848	1·991

Tabelle 13.

Die Absorption von CO_2 durch Wasser bei 12·43°.

v	p	p_1	s	n	sv	$s\sqrt[n]{v}$
1	1	1	1·086	1	1·086	1·086
0·2	4·894	5	5·0456	1·0217	1·009	1·045
0·1	9·476	10	9·2128	1·0553	0·9213	1·039

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 755.

v	p	p_1	s	n	sv	$s\sqrt[n]{v}$
0·06	15·12	16²/₃	14·047	1·1024	0·8428	1·094
0·04	21·25	25	17·94	1·1762	0·7176	1·189
0·03	27·04	33¹/₃	21·495	1·2328	0·6448	1·249
0·025	30·99	40	23·649	1·2876	0·5912	1·356

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, bleibt die Grösse $s\sqrt[n]{v}$ nicht streng konstant, sondern wächst allmählich mit der Erhöhung der Konzentration, was auf das Vorhandensein polymerisierter Molekeln von Kohlensäure auch in der Wasserphase deutet (obwohl bei weitem nicht in so starkem Masse, wie sie in der gasförmigen Phase vorhanden sind), was wahrscheinlich auch mit Hilfe der kryoskopischen Methode nachgewiesen werden kann.

Moskau, Oktober 1895.

Ueber das kryoskopische Verhalten substituierter Phenole in Naphtalin.

Nach Versuchen von **W. R. Innes**.

Von

K. Auwers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

In zwei früheren Mitteilungen[1]) habe ich über das kryoskopische Verhalten verschiedener Körpergruppen, zumal hydroxylhaltiger Verbindungen, in Benzol berichtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigten im grossen und ganzen die Beobachtungen, welche andere Forscher, in erster Linie Beckmann und Paternò, an Hydroxylkörpern gemacht hatten, liessen jedoch weitere Studien wünschenswert erscheinen.

Zumal die Stellung der Phenole war nicht völlig klar. Im allgemeinen zeigten sie im Gegensatz zu den meisten anderen Hydroxylverbindungen in Benzol ein normales kryoskopisches Verhalten, doch schienen einzelne Phenole von dieser Regel abzuweichen. Unter diesen habe ich damals das *p*-Kresol hervorgehoben, dessen Kurve von einer „Alkoholkurve" nicht zu unterscheiden ist, d. h. eine rasch ansteigende gerade Linie bildet.

Da die geringe Löslichkeit vieler substituierter Phenole in gefrierendem Benzole ihre genaue kryoskopische Untersuchung in diesem Lösungsmittel unmöglich machte, schien es zweckmässig, die Prüfung der Phenole in Naphtalin zu wiederholen, weil es bei seinem weit höheren Gefrierpunkt (80°) eine viel grössere lösende Kraft besitzt als das Benzol bei 4°. Auch sollte eine Reihe anderer Körper in Naphtalin untersucht werden, um festzustellen, ob alle Körperklassen in beiden Lösungsmitteln das gleiche kryoskopische Verhalten besitzen, soweit nicht bei einzelnen Substanzen durch Auskrystallisieren mit dem Lösungsmittel u. s. w. eine Ausnahme bedingt wird.

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 689; **15**, 33.

Die ersten Versuche mit verschiedenen Phenolen gaben indessen so überraschende Resultate, dass ich mich vorläufig ausschliesslich mit der näheren Durchforschung dieser Körpergruppe beschäftigt habe.

Die einzelnen Bestimmungen sind von Herrn stud. W. R. Innes ausgeführt worden, der auch die Untersuchungsmethode in allen Einzelheiten selbständig ausgearbeitet hat.

Es wurde der Beckmannsche Apparat benutzt. Da zu Beginn der Untersuchung festgestellt worden war, dass das Naphtalin im Apparat unter den Versuchsbedingungen keine Feuchtigkeit anzieht, wurde keine trockene Luft durch den Apparat geleitet. Dagegen erwies es sich als nötig, einige Aldehyde, die sich an der Luft rasch oxydieren, im Kohlensäurestrom zu untersuchen, da sonst während der Dauer einer Versuchsreihe eine teilweise Umwandlung der Aldehyde in Säuren erfolgte, wodurch natürlich die Depressionen erheblich beeinflusst wurden.

Als Kühlgefäss diente ein grosses Wasserbad. Dieses war mit einem Zinkblech bedeckt, welches Öffnungen und Einschnitte für den Gefrierapparat, einen Rührer, ein Thermometer und einen Thermostaten enthielt. Geheizt wurde das Wasserbad durch einen Fletcherbrenner und einen Bunsenbrenner, welcher mit dem Thermostaten in Verbindung stand. Auf diese Weise konnte die Temperatur des Bades mit Leichtigkeit beliebig lange Zeit konstant gehalten werden.

Die genaue Innehaltung einer bestimmten Temperatur — im vorliegenden Falle etwa 78° — des Kühlbades ist notwendig zur Erzielung guter Resultate, da Schwankungen von geringem Grade einen merklichen Einfluss auf die Gefrierpunktsbestimmungen ausüben.

Das Naphtalin muss in der Nähe des Erstarrungspunktes durch den Rührer heftig bewegt werden, und die Unterkühlung darf nicht mehr als 0°02—0°03 betragen. Dies gilt besonders für die Untersuchung von Nitrokörpern, zumal Polynitroverbindungen, die einige Schwierigkeiten zu bieten pflegen. Doch gelingt es unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen auch für Substanzen wie Pikrinsäure regelmässige Werte zu erhalten.

Im Laufe der Arbeit wurde beobachtet, dass der Erstarrungspunkt des reinen Naphtalins sich von einer Versuchsreihe zur anderen stets änderte. Anfangs fand eine regelmässige Erhöhung von 0°02—0°05 statt, später wurden jedoch die Änderungen gänzlich unregelmässig, so dass es oft Mühe verursachte, zu Beginn einer Versuchsreihe den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels mit der nötigen Schärfe zu bestimmen. Offenbar rührten diese Unregelmässigkeiten von einer Änderung des Thermometers her. Da hieran möglicherweise die verhältnismässig grosse

Differenz der Temperaturen schuld war, denen das Thermometer während der Versuche und in unbenutztem Zustande ausgesetzt war, so wurde das Thermometer versuchsweise auch in der Zwischenzeit in einem Luftbade auf 80° erwärmt. In der That verschwanden von da an die erwähnten Unregelmässigkeiten fast vollständig. Das Thermometer wurde daher in der Folgezeit Tag und Nacht andauernd auf einer Temperatur von etwa 80° gehalten.

Die Ausführung der einzelnen Versuchsreihen geschah in der üblichen Weise. Von jeder Bestimmung wurden eine oder mehrere Kontrollbestimmungen ausgeführt.

Das Naphtalin wurde durch Destillation gereinigt.

Über den Wert der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Naphtalin hat früher Unsicherheit geherrscht. Raoult gab den Wert der Konstanten zu 82 an. In ziemlicher Übereinstimmung damit fand Fabinyi[1]) als Mittelwert einer Reihe von Versuchen die Zahl 85·6. Demgegenüber hob Eykman[2]) hervor, dass dieser Wert erheblich abweicht von der Grösse, die man erhält, wenn man die molekulare Depression des Naphtalins nach der van't Hoffschen Formel

$$\text{Konst.} = \frac{0{\cdot}01976\,.\,T^2}{w}$$

aus dem absoluten Schmelzpunkt T und der latenten Schmelzwärme w des Naphtalins berechnet. Nach dieser Formel ergiebt sich nämlich Konst. = 69·4. Versuche, die Eykman mit elf verschiedenen Substanzen anstellte, lieferten in der That erheblich niedrigere Werte für die molekulare Depression des Naphtalins, als Fabinyi gefunden hatte, denn die erhaltenen Zahlen lagen zwischen 68 und 77; der mittlere Wert war 71·5.

Bei seinen Berechnungen nahm Eykman als Gewicht der Lösung das Gewicht des Lösungsmittels plus der gelösten Substanz an, während es jetzt üblich ist, das Gewicht des reinen Lösungsmittels in die Rechnung einzusetzen. Rechnet man die Eykmanschen Werte in dieser Weise um, so erhält man niedrigere Zahlen; als Mittelwert ergiebt sich dann 67·7. In der Regel wird jetzt bei Gefrierpunktsbestimmungen in Naphtalin Konst. = 70 gesetzt.

Da die Werte der molekularen Depression, die Eykman aus seinen einzelnen Versuchen ableitete, ziemlich grosse Abweichungen untereinander aufwiesen, schien es wünschenswert, vor dem Beginn der Untersuchung die Konstante von neuem zu bestimmen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 38. [2]) Diese Zeitschr. **3**, 113.

Herr Innes erhielt folgende Werte:

Substanz	Mol.-Gew.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Depression	Gef. Mol.-Depr.
1. Benzil	210	20	0·5150	0·841	68·58
"	"	"	1·3618	2·235	68·93
"	"	"	2·2894	3·722	68·25
2. Acetylentetrakarbonsäureester	318	20	0·5087	0·555	69·37
"	"	"	0·9695	1·056	69·28
3. Benzilosazon	390	20	0·7995	0·706	68·89
"	"	"	1·3396	1·181	68·77
"	"	"	1·9253	1·711	69·31
				Mittel	68·92

Zu ganz ähnlichen Werten gelangt man, wenn man aus den weiter unten mitgeteilten Bestimmungen an Benzaldehyd, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylsäuremethylester u. s. w., d. h. Substanzen, die ein normales kryoskopisches Verhalten zeigen, die molekulare Depression für Naphtalin berechnet. Als Mittelwert einer grösseren Anzahl solcher Berechnungen hat sich die Zahl 68·1 ergeben. Durch Kombination mit dem oben angegebenen Wert erhält man als Mittel Konst. = 68·5.

Da sich der theoretische Wert der Konstante nach der van't Hoffschen Formel, wenn man die zuverlässigsten Werte für den Schmelzpunkt und die latente Schmelzwärme des Naphtalins benutzt, genau zu 69 ergiebt, und hiermit der experimentell bestimmte Wert gut übereinstimmt, so ist in dieser Arbeit bei allen Berechnungen die Konstante zu 69 angenommen worden.

Die zur Untersuchung verwandten Substanzen wurden teils im Laboratorium dargestellt, teils käuflich bezogen und wenn nötig gereinigt. Für freundliche Zusendung einiger Präparate bin ich den Herren P. Friedländer und Tiemann, sowie der Chemischen Fabrik Haarmann & Reimer zu hohem Danke verpflichtet. Ausserdem hatte Herr V. Meyer die Güte, mir eine Anzahl von Präparaten, die verschiedenen Fabriken entstammten, zur Verfügung zu stellen.

Die Säuren wurden nach der E. Fischerschen Methode durch Digestion mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure in ihre Methylester verwandelt.

In den folgenden Tabellen und Figuren sind die von Herrn Innes ausgeführten Bestimmungen nach Gruppen geordnet zusammengestellt. Die Kurven habe ich in der früher[1]) erläuterten Weise konstruiert.

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 691.

Versuch No.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
Tabelle I.					
Homologe Phenole.					
1. Phenol = (OH) = C_6H_6O = 94.					
1.	20·00	0·0774	0·270	0·39	98·9
	„	0·1525	0·530	0·76	99·2
	„	0·2495	0·850	1·25	101
	„	0·5010	1·682	2·51	103
	„	1·0680	3·275	5·34	113
2.	20·00	0·8234	2·620	4·12	108
	„	1·2682	3·780	6·34	116
	„	1·8558	5·180	9·28	124
2. *o*-Kresol = (OH, CH_3) = C_7H_8O = 108.					
3.	15·00	0·1730	0·692	1·15	115
	„	0·3755	1·260	2·50	118
	„	0·5432	2·068	3·62	123
	„	1·3122	4·600	8·75	131
3. *p*-Kresol = (OH, CH_3) = C_7H_8O = 108.					
4.	20·00	0·0726	0·223	0·36	112
	„	0·1776	0·542	0·89	113
	„	0·2729	0·819	1·36	112
	„	0·4266	1·275	2·13	115
	„	0·9450	2·620	4·73	125
	„	2·0280	4·939	10·14	142
4. as. *o*-Xylenol = (OH, CH_3, CH_3) = $C_8H_{10}O$ = 122.					
5.	20·00	0·1303	0·357	0·65	126
	„	0·2031	0·554	1·02	127

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	20·00	0·5653	1·419	2·83	137
	„	0·9628	2·334	4·81	142
	„	2·0237	4·450	10·12	157

5. as. *m*-Xylenol = (OH, CH_3, CH_3) = $C_8H_{10}O = 122.$

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
6.	20·00	0·0773	0·207	0·39	129
	„	0·1695	0·475	0·85	123
	„	0·2636	0·700	1·32	130
	„	0·6127	1·595	3·06	133
	„	1·2693	3·195	6·35	137

6. *p*-Xylenol = (OH, CH_3, CH_3) = $C_8H_{10}O = 122.$

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
7.	20·00	0·1098	0·324	0·55	117
	„	0·2761	0·791	1·38	120
	„	0·7707	2·085	3·85	128
	„	1·7441	4·320	8·72	139
	„	2·6085	6·190	13·04	145

7. Thymol = (OH, C_3H_7, CH_3) = $C_{10}H_{14}O = 150.$

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
8.	20·00	0·0831	0·195	0·42	147
	„	0·1556	0·364	0·78	147
9.	20·00	0·2840	0·669	1·42	146
	„	0·5155	1·195	2·58	148
	„	1·0910	2·437	5·46	155
	„	1·7070	3·697	8·54	159

Fig. 1.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.

Tabelle II.

Halogenierte Phenole.

CH

8. *o*-Chlorphenol = *Cl* = C_6H_5ClO = 128·5.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
10.	20·00	0·2580	0·727	1·29	123
	"	0·4386	1·230	2·19	123
	"	0·8200	2·235	4·10	127
	"	1·4476	3·760	7·24	133
	"	1·7474	4·405	8·74	137

OH

9. *p*-Chlorphenol = = C_6H_5ClO = 128·5.

Cl

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
11.	20·00	0·0903	0·227	0·45	137
	"	0·2653	0·659	1·33	139
	"	0·5412	1·305	2·71	143
	"	1·0287	2·415	5·14	147
	"	2·0419	4·500	10·21	157

OH

10. *o*-Bromphenol = *Br* = C_6H_5BrO = 173.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
12.	20·00	0·1686	0·389	0·84	150
	"	0·2338	0·523	1·17	154
	"	0·5225	1·130	2.61	159
13.	20·00	0·0880	0·209	0·44	145
	"	0·1817	0·437	0·91	143
	"	0·2836	0·664	1·42	147
	"	0·4755	1·133	2·38	145
	"	1·0000	2·304	5·00	150
	"	2·1460	4·581	10.73	162

OH

11. *p*-Bromphenol = = C_6H_5BrO = 173.

Br

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
14.	20·00	0·0938	0·212	0·47	153
	"	0·1554	0·322	0·78	166

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	20·00	0·2698	0·536	1·35	174
	„	0·5028	0·964	2·51	180
	„	0·9660	1·812	4·83	184
	„	2·0532	3·607	10·27	196

12. *p*-Jodphenol = (Benzolring mit *OH* und *J* in p-Stellung) = $C_6H_5JO = 220$.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
15.	10·00	0·1480	0·439	1·48	233
	„	0·3180	0·915	3·18	237
	„	0·5360	1·555	5·36	238
	„	0·6840	1·961	6·84	241

Fig. 2.

Tabelle III.

Nitrophenole.

13. *o*-Nitrophenol = (Benzolring mit *CH* und NO_2 in o-Stellung) = $C_6H_5NO_3 = 139$.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
16.	20·00	0·1066	0·285	0·53	129
	„	0·1519	0·375	0·76	140
	„	0·1814	0·444	0·91	141
	„	0·4225	1·030	2·11	142
	„	1·0303	2·485	5·15	143
	„	1·7102	3·986	8·55	148

14. *m*-Nitrophenol = (OH, NO_2) = $C_6H_5.NO_3$ = 139.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
17.	20·00	0·1648	0·387	0·82	147
	„	0·2545	0·576	1·27	152
	„	0·4584	1·018	2·29	155
	„	1·0464	2·134	5·23	169
	„	2·4156	4·300	12·08	194

15. *p*-Nitrophenol = (OH, NO_2) = $C_6H_5NO_3$ = 139.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
18.	20·00	0·1272	0·330	0·64	133
	„	0·2094	0·519	1·05	139
	„	0·5284	1·174	2·64	155
	„	1·1125	2·170	5·56	177
	„	2·1057	3·463	10·53	210
19.	20·00	0·0496	0·120	0·25	143
	„	0·1950	0·458	0·98	147
	„	0·3279	0·747	1·64	152
	„	0·6328	1·365	3·16	160
	„	1·5202	2·755	7·60	190
20.	20·00	0·0756	0·192	0·38	136
	„	0·1369	0·337	0·68	140
	„	0·2831	0·663	1·42	147
	„	0·5505	1·208	2·75	157

16. *op*-Dinitrophenol = (OH, NO_2, NO_2) = $C_6H_4N_2O_5$ = 184.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
21.	20·00	0·0664	0·135	0·33	170
	„	0·1198	0·233	0·60	177
22.	20·00	0·2475	0·482	1·24	177
	„	0·5223	0·993	2·61	181
	„	1·3077	2·443	6·54	185

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
17. Pikrinsäure[1] = $C_6H_3N_3O_7$ = 229.					
23.	20·00	0·1204	0·166	0·60	250
	„	0·2180	0·342	1·09	220
	„	0·5306	0·793	2·65	231
	„	1·0486	1·586	5·24	228
18. as. *m*-Nitro-*p*-Kresol = $C_7H_7NO_3$ = 153.					
24.	20·00	0·0871	0·192	0·44	157
	„	0·2492	0·542	1·25	159
	„	0·7203	1·599	3·60	155
	„	1·6404	3·576	8·20	158
19. *mm*-Dinitro-*p*-Kresol = $C_7H_6N_2O_5$ = 198.					
25.	15·00	0·2166	0·491	1·44	203
	„	0·5816	1·331	3·88	201
	„	1·1482	2·571	7·66	205
20. *oo*-Dibrom-*p*-Nitrophenol = $C_6H_3Br_2NO_3$ = 297.					
26.	20·00	0·1348	0·150	0·67	310
	„	0·3648	0·408	1·82	308
	„	0·8498	0·978	4·25	300
	„	2·5888	2·890	12·94	309
21. Styphninsäure[2] = $C_6H_3N_3O_8$ = 245.					
27.	20·00	0·1391	0·185	0·695	259

Structural formulas (benzene ring): 17. OH; NO_2, NO_2; NO_2 — 18. OH; NO_2; CH_3 — 19. OH; NO_2, NO_2; CH_3 — 20. OH; Br, Br; NO_2 — 21. OH; NO_2, NO_2, OH; NO_2

[1]) Konzentriertere Lösungen konnten nicht hergestellt werden.

[2]) Wenig löslich in Naphtalin.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
28.	20·00	0·2384	0·333	1·192	247
	„	0·5287	0·768	2·643	237

oo Dibrom-p-nitrophenol · 297.
Pikrinsäure · 229.
mm Dinitro-p-Kresol 198.
p-Nitrophenol · 139.
oo Dinitrophenol · 184.
m-Nitrophenol · 139.
as.m-Nitro-p-Kresol · 153.
o-Nitrophenol · 139.
Molecularge wicht.
Procentgehalt.

Fig. 3.

Tabelle IV.

Oxaldehyde.

22. Salicylaldehyd = (OH, CHO) = $C_8H_6O_2$ = 122.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
29.	20·00	0·1608	0·446	0·80	124
	„	0·2832	0·760	1·42	129
	„	0·5098	1·395	2·55	126
	„	0·9914	2·662	4·96	129
	„	1·8040	4·690	9·02	133

23. *m*-Oxybenzaldehyd[1]) = (OH, CHO) = $C_7H_6O_2$ = 122.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
30.	20·00	0·0821	0·232	0·41	122
	„	0·2005	0·517	1·00	134
	„	0·3122	0·762	1·56	141

[1]) Präparat von Herrn P. Friedländer.

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	20·00	0·6271	1·371	3·14	158
	„	1·2065	2·266	6·03	184
	„	2·0600	3·223	10·30	221

24. *p*-Oxybenzaldehyd[1]) = (Benzolring mit *OH* und *CHO* in p-Stellung) = $C_7H_6O_2$ = 122.

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
31.	20·00	0·2109	0·489	1·05	149
	„	0·4883	0·954	2·44	177
	„	0·9090	1·332	4·55	236
	„	1·4890	1·920	7·45	268
	„	1·9869	2·270	9·93	302
	„	2·6207	2·622	13·10	345
32.	20·00	0·0942	0·239	0·47	136
	„	0·1950	0·450	0·98	150
	„	0·5314	1·004	2·66	183
	„	1·3080	1·789	6·54	252
	„	2·4300	2·519	12·15	333

25. *o*-Homosalicylaldehyd = (Benzolring mit *OH*, CH_3 und *CHO* in o-Stellungen zu *OH*) = $C_8H_8O_2$ = 136.

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
33.	20·00	0·0857	0·213	0·43	139
	„	0·1929	0·474	0·96	140
	„	0·5555	1·374	2·78	140
	„	1·0045	2·474	5·02	140

26. *o*-Homo-*p*-Oxybenzaldehyd = (Benzolring mit *OH*, CH_3 und *CHO*) = $C_8H_8O_2$ = 136.

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
34.	20·00	0·0947	0·246	0·47	133
	„	0·2041	0·479	1·02	147
	„	0·4129	0·847	2·06	168
	„	0·7063	1·279	3·53	191

[1]) Das für die zweite Versuchsreihe benutzte Präparat stammte aus der chemischen Fabrik Haarmann & Reimer.

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
27. *p*-Thymotinaldehyd[1] = $C_6H_2(OH)(C_3H_7)(CH_3)(CHO)$ = $C_{11}H_{14}O_2$ = 178.					
35.	20·00	0·1312	0·238	0·66	190
	„	0·2970	0·504	1·49	203
	„	0·5076	0·821	2·54	213
	„	0·9984	1·478	4·99	233
	„	1·9846	2·561	9·92	267
28. Vanillin[2] = $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO)$ = $C_8H_8O_3$ = 152.					
36.	20·00	0·1335	0·305	0·67	151
	„	0·2241	0·500	1·12	155
37.	20·00	0·1176	0·267	0·59	147
	„	0·2508	0·558	1·25	155
	„	0·5216	1·123	2·61	160
	„	1·1190	2·268	5·60	170
	„	2·0078	3·753	10·04	185
29. Orcindialdehyd[3] = $C_6H(OH)(CHO)(CHO)(CH_3)(OH)$ oder $C_6H(OH)(CHO)(OH)(CH_3)(CHO)$ oder $C_6H(OH)(OH)(CHO)(CH_3)(CHO)$ = $C_9H_8O_4$ = 180.					
38.	15·00	0·1084	0·308	0·72	162
	„	0·2148	0·559	1·43	177
	„	0·3890	0·991	2·59	180
	„	0·5416	1·374	3·61	181

[1]) Präparat von Herrn Tiemann.

[2]) Präparat von der chemischen Fabrik Haarmann & Reimer.

Protokatechualdehyd, den ich der gleichen Firma verdanke, konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht untersucht werden.

[3]) Präparat von Herrn Tiemann.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.

Anhang zu Tabelle IV.

Hydroxylfreie Aldehyde.

30. Benzaldehyd[1]) = C_6H_5CHO = C_7H_6O = 106.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
39.	20·00	0·2369	0·773	1·18	106
	„	0·5383	1·707	2·69	109
	„	1·1435	3·507	5·72	113
40.	20·00	0·6858	2·207	3·43	107
	„	1·8694	6·000	9·35	108
	„	3·4706	10·650	17·35	113

31. *m*-Nitrobenzaldehyd = $C_6H_4(CHO)(NO_2)$ = $C_7H_5NO_3$ = 151.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
41.	20·00	0·5922	1·370	2·96	149
	„	1·0067	2·280	5·03	152
	„	1·6550	3·640	8·27	157

32. *p*-Nitrobenzaldehyd = $C_6H_4(CHO)(NO_2)$ = $C_7H_5NO_3$ = 151.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
42.	20·00	0·3356	0·776	1·68	150
	„	0·8508	1·940	4·25	151
	„	1·4000	3·161	7·00	153
	„	1·7938	4·046	8·97	153

33. Anisaldehyd[2]) = $C_6H_4(CHO)(OCH_3)$ = $C_8H_8O_2$ = 136.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
43.	20·00	0·2788	0·690	1·39	139
	„	0·4752	1·165	2·38	141
	„	1·0358	2·525	5·18	142
	„	2·0420	4·870	10·21	145

[1]) Versuch 39 wurde in Luft, Versuch 40 im Kohlensäurestrom angestellt.
[2]) Die Bestimmungen wurden im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Fig. 4.

Tabelle V.

Ester von Phenolkarbonsäuren.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
34. Salicylsäuremethylester = $C_6H_4(OH)CO_2CH_3$ = $C_8H_8O_3$ = 152.					
44.	20·00	0·1118	0·278	0·56	139
	„	0·4008	0·935	2·00	148
	„	0·8614	1·953	4·31	152
	„	1·2992	2·893	6·50	155
	„	2·2432	4·803	11·22	161
35. *m*-Oxybenzoësäuremethylester = $C_6H_4(OH)CO_2CH_3$ = $C_8H_8O_3$ = 152.					
45.	20·00	0·1130	0·256	0·57	152
	„	0·2511	0·528	1·26	164
	„	0·7646	1·343	3·82	196
	„	1·2368	1·937	6·18	220
	„	1·9110	2·635	9·56	250

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
36. *p*-Oxybenzoësäureäthylester = $C_6H_4(OH)(CO_2C_2H_5)$ = $C_9H_{10}O_3$ = 166.					
46.	20·00	0·1556	0·277	0·78	194
	„	0·2716	0·465	1·36	202
	„	0·6362	0·980	3·18	224
	„	1·0112	1·424	5·06	245
	„	1·8204	2·180	9·10	288
	„	2·7570	2·925	13·79	325
37. 3-Oxy-*p*-Toluylsäuremethylester[1] = $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)(CH_3)$ = $C_9H_{10}O_3$ = 166.					
47.	20·00	0·1130	0·223	0·57	175
	„	0·2582	0·513	1·29	174
	„	0·5200	1·048	2·61	171
	„	1·0836	2·163	5·42	173
	„	1·9416	3·923	9·71	171
38. 4-Oxy-*m*-Toluylsäuremethylester = $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)(CH_3)$ = $C_9H_{10}O_3$ = 166					
48[2])	20·00	0·1528	0·323	0·76	163
	„	0·3399	0·710	1·70	165
	„	0·6790	1·425	3·40	164
	„	1·2512	2·550	6·26	169
	„	1·6214	3·220	8·11	174
49[3]).	20·00	0·1466	0·308	0·73	164
	„	0·2776	0·578	1·39	166
	„	0·6544	1·348	3·27	168
	„	1·0944	2·230	5·47	169
	„	2·2482	4.420	11·24	175

[1]) Präparat aus der Schuchardtschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure 175° bis 177°. Siedepunkt des Esters: 225°—228°.

[2]) Präparat aus der Schuchardtschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure: 149° bis 150°. Siedepunkt des Esters: 243°—245°5.

[3]) Präparat aus der Heydenschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure: 151°. Siedepunkt des Esters: 234°5—235°5.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
39. 2-Oxy-*m*-Toluylsäuremethylester[1]) = $C_6H_3(OH)(CH_3)(CO_2CH_3)$ = $C_9H_{10}O_3$ = 166.					
50.	20·00	0·1244	0·260	0·62	164
	„	0·2376	0·490	1·19	167
	„	0·5108	1·060	2·55	166
	„	1·2103	2·470	6·05	169
	„	1·9864	3·930	9·93	174
40. 6-Oxy-*o*-Toluylsäuremethylester[2]) = $C_6H_3(OH)(CH_3)(CO_2CH_3)$ = $C_9H_{10}O_3$ = 166.					
51.	20·00	0·0900	0·190	0·45	163
	„	0·2342	0·466	1·17	173
	„	0·5474	1·020	2·74	185
	„	1·0336	1·770	5·17	202
	„	1·4440	2·360	7·22	211
41. 4-Oxy-*o*-Toluylsäuremethylester[3]) = $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)(CH_3)$ = $C_9H_{10}O_3$ = 166.					
52.	20·00	0·1070	0·243	0·54	152
	„	0·2704	0·521	1·35	179
	„	0·4656	0·843	2·33	191
	„	0·8150	1·348	4·08	209
	„	1·2210	1·853	6·11	227
	„	1·7520	2·523	8·76	240
42. as. *m*-Nitrosalicylsäureäthylester[4]) = $C_6H_3(OH)(CO_2C_2H_5)(NO_2)$ = $C_9H_9NO_5$ = 211.					
53.	20·00	0·1632	0·267	0·82	211

[1]) Präparat aus der Heydenschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure: 163° bis 164°. Siedepunkt des Esters: 228°—229°.

[2]) Präparat von Herrn J. Rosenberg i./F. Kalle & Co. Schmelzpunkt der Säure: 142°—143°. Schmelzpunkt des Esters: 74°5—75°5.

Die in der Litteratur befindlichen Angaben über eine Säure gleicher Konstitution sollen nach privater Mitteilung von Herrn Rosenberg an Herrn Victor Meyer irrtümlich sein.

[3]) Präparat von Herrn J. Rosenberg i./F. Kalle & Co. Schmelzpunkt der Säure: 181°. Schmelzpunkt des Esters: 74°5—75°. Bezüglich der Konstitution dieser Säure vergl. die vorstehende Fussnote.

[4]) Schmelzpunkt: 96°5—97°.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	20·00	0·3490	0·560	1·75	215
	„	0·8920	1·425	4·46	216
54.	20·00	0·6600	1·058	3·30	215
	„	1·0660	1·680	5·33	219
	„	1·4768	2·311	7·38	221

43. v. *m*-Nitrosalicylsäureäthylester[1] =

$$= NO_2\text{—}C_6H_3(OH)\text{—}CO_2C_2H_5 = C_9H_9NO_5 = 211.$$

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
55.	15·00	0·1480	0·320	0·99	213
	„	0·3428	0·725	2·29	217
	„	0·7524	1·580	5·02	219

44. *m*-Nitro-*p*-Oxybenzoësäureäthylester[2] =

$$= C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2C_2H_5) = C_9H_9NO_5 = 211.$$

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
56.	20·00	0·1286	0·200	0·64	222
	„	0·4190	0·660	2·10	219
	„	0·7614	1·160	3·81	226
	„	1·5990	2·460	8·00	224
	„	2·1848	3·210	10·92	235
	„	2·8560	4·060	14·28	243

45. *α*-Karbonaphtolsäuremethylester[3] =

$$= C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3) = C_{12}H_{10}O_3 = 202.$$

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
57.	20·00	0·1218	0·209	0·61	201
	„	0·2936	0·499	1·47	203
	„	0·5294	0·895	2·65	204
	„	0·9854	1·639	4·93	207
	„	2·2310	3·609	11·16	213

[1]) Schmelzpunkt: 44°5.

[2]) Schmelzpunkt: 69°—70°.

[3]) Präparat aus der Heydenschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure: 185° bis 186°. Schmelzpunkt des Esters: 78°.

Versuch Nr.	g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
		46. Oxynaphtoësäure(3)methylester[1] = $C_{12}H_{10}O_3 = 202$.			
58.	20·00	0·0962	0·160	0·48	207
	„	0·4766	0·790	2·38	208
	„	0·8624	1·418	4·31	210
	„	1·6094	2·643	8·05	210
	„	2·4214	3·918	12·11	213
		47. 2-Oxynaphtoësäure(1)methylester[2] = $C_{12}H_{10}O_3 = 202$.			
59.	15·00	0·1132	0·300	0·76	175
	„	0·2090	0·550	1·39	175
	„	0·4720	1·250	3·15	174
	„	1·0120	2·620	6·75	178

Fig. 5.

[1]) Präparat aus der Heydenschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure: 216°. Schmelzpunkt des Esters: 73°—74°.

[2]) Präparat aus der Heydenschen Fabrik. Schmelzpunkt der Säure: 157°. Schmelzpunkt des Esters 69° statt 79°. Der Ester war nicht völlig rein, daher wahrscheinlich die zu niedrigen Zahlen für das Molekulargewicht.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.

Tabelle VI.

Mehrwertige Phenole.

48. Brenzkatechin = $C_6H_4(OH)(OH)$ = $C_6H_6O_2$ = 110.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
60.	20·00	0·0924	0·275	0·46	116
	„	0·2287	0·667	1·14	118
	„	0·9349	2·468	4·67	131
	„	1·2841	3·080	6·42	144

49. Resorcin[1]) = $C_6H_4(OH)(OH)$ = $C_6H_6O_2$ = 110.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
61.	20·00	0·0873	0·269	0·44	112
	„	0·1564	0·463	0·78	117
	„	0·3158	0·866	1·58	126
	„	0·5761	1·427	2·88	139

50. Hydrochinon[2]) = $C_6H_4(OH)(OH)$ = $C_6H_6O_2$ = 110.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
62.	20·00	0·0715	0·198	0·36	90·0

51. Pyrogallol = $C_6H_3(OH)(OH)(OH)$ = $C_6H_6O_3$ = 126.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
63.	20·00	0·0626	0·169	0·31	128
	„	0·1273	0·346	0·64	127
	„	0·2433	0·588	1·22	143
64.	20·00	0·2085	0·532	1·04	135

Fig. 6.

[1]) Schwer löslich in Naphtalin. Ähnliche Werte fand Garelli (Gazz. chim. **23,** II. 17). [2]) Kaum löslich in Naphtalin.

52. Guajakol = (OH, OCH_3) = $C_7H_8O_2$ = 124.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
65.	20·00	0·1397	0·423	0·70	114
	„	0·2872	0·822	1·44	121
	„	0·4976	1·393	2·49	123
	„	1·0706	2·858	5·35	129
	„	1·8142	4·636	9·07	135

Ergebnisse.

Die im vorstehenden mitgeteilten Versuche lassen mit voller Deutlichkeit erkennen, dass das kryoskopische Verhalten der Phenole in bemerkenswerter Weise von ihrer Konstitution abhängig ist.

Der Einfluss der Substituenten ist ein doppelter: ihre Stellung zum Phenolhydroxyl und ihre chemische Natur sind von wesentlicher Bedeutung für die Art und für die Stärke der Beeinflussung.

Auf Grund des bis jetzt vorliegenden Materials kann man hinsichtlich des ersten Punktes folgende Regel aufstellen:

1. Orthosubstituierte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituierte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraverbindungen.

Beliebige Substituenten in Orthostellung zum Hydroxyl üben also einen „normalisierenden“, dieselben Substituenten in Parastellung einen „anormalisierenden“ Einfluss aus, während Metasubstituenten schwächer anormalisierend wirken.

Für die Art des Einflusses ist somit lediglich die Stellung der Substituenten massgebend. Die Stärke des Einflusses hängt von der Natur der Substituenten ab.

Untersucht sind bis jetzt ausser Phenol selbst Homologe des Phenols, also Alkylsubstitutionsprodukte, halogenierte Phenole, Nitrophenole, Oxyaldehyde, Ester von Phenolkarbonsäuren und mehrwertige Phenole. Letztere mögen einstweilen ausser Betracht bleiben, da die geringe Löslichkeit der meisten zwei- und dreiwertigen Phenole in Naphtalin eine genauere Untersuchung verhindert hat.

Für die anderen Substitutionsprodukte des Phenols hat sich folgendes ergeben:

2. Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, *CHO*, den stärksten Einfluss aus; es folgt

die Karboxalkylgruppe, CO_2R, darauf die Nitrogruppe, NO_2; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle.

Diejenigen Substituenten, welche in der Parastellung besonders stark anormalisierend wirken, besitzen ebenso in der Orthostellung einen besonders starken normalisierenden Einfluss, und Analoges gilt für die schwach wirkenden Substituenten.

3. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die des Meta- oder Parasubstituenten.

Wenn z. B. eine Substanz zwei gleiche Substituenten in Ortho- und Parastellung besitzt, so verhält sie sich ganz oder annähernd normal. Auch ein an sich etwas schwächer wirkender Substituent kann in Orthostellung den Einfluss eines stärkeren, aber in Meta- oder Parastellung befindlichen Substituenten gänzlich aufheben, z. B. paralysiert eine orthoständige Nitrogruppe die Wirkung einer paraständigen Karboxalkylgruppe. Ist der Unterschied in der Stärke beider Substituenten dagegen sehr gross, so kann der Einfluss des starken Substituenten auch in Parastellung den der schwachen orthoständigen Gruppe besiegen; dies ist z. B. bei der Konkurrenz zwischen orthoständigem Methyl und paraständiger Aldehydgruppe oder metaständiger Karboxalkylgruppe der Fall.

Eine nähere Betrachtung der Tabellen und Figuren bietet zahlreiche Belege für die aufgestellten Sätze.

Der Einfluss der Stellung der Substituenten ergiebt sich am deutlichsten, wenn man in den Figuren 3—5 die Kurven der drei Nitrophenole, der drei Oxybenzaldehyde und der Ester der drei Oxybenzoësäuren untereinander vergleicht: die drei Orthoverbindungen sind normal, die Metaderivate stark, und die Paraprodukte noch stärker abnorm. Die Kurven der drei Paraverbindungen zeigen ausserdem deutlich, dass von den drei Substituenten die Aldehydgruppe am stärksten, die Nitrogruppe am schwächsten wirkt.

Figur 1 lässt den geringen Einfluss erkennen, der für die Alkyle charakteristisch ist. Das Phenol selbst ist mässig abnorm, im *o*-Kresol erscheint diese Abnormität um ein geringes herabgemindert, im *p*-Kresol um ein geringes verstärkt.

Ähnliches gilt für die verschiedenen Xylenole. Das as. *m*-Xylenol, (OH, CH_3, CH_3) und das *p*-Xylenol, (OH, CH_3, CH_3), die beide eine Methylgruppe in Orthostellung besitzen, sind ein wenig normaler als das as. *o*-Xylenol,

OH / CH_3 / CH_3, von dessen beiden Methylgruppen sich keine in der Orthostellung zum Hydroxyl befindet.

Aus der Thatsache, dass das Thymol, OH / C_3H_7 / CH_3, entschieden normaler ist, als das analog konstituierte *p*-Xylenol, kann man vielleicht schliessen, dass eine Propylgruppe einen stärkeren Einfluss ausübt als eine Methylgruppe. Doch müssen hierüber erst weitere Erfahrungen gesammelt werden.

In Figur 2 fällt auf, dass die Kurven für *o*- und *p*-Chlorphenol, sowie für *o*- und *p*-Bromphenol, von einer etwa 2 % entsprechenden Konzentration der Lösung an, sämtlich die gleiche Neigung besitzen. Der Unterschied zwischen Ortho- und Paraderivaten kommt hier in der verschieden hohen Lage der Kurven zum Ausdruck.

Auf diese Erscheinung kann indessen vorläufig wenig Wert gelegt werden, da die Zahl der untersuchten halogenierten Phenole zu gering ist, und überdies das *o*-Bromphenol abnorm niedrige Molekulargewichtszahlen geliefert hat. Das Studium der Halogensubstitutionsprodukte der Phenole soll daher noch fortgesetzt werden.

Die in Figur 3 gegebene Zusammenstellung von Kurven verschiedener nitrierter Phenole zeigt deutlich den Einfluss der Stellung der Substituenten.

Auf die drei Mononitrophenole ist schon oben hingewiesen worden.

Die normal verlaufende Kurve des as. *m*-Nitro-*p*-Kresols, OH / NO_2 / CH_3, zeigt, dass die starkwirkende orthoständige Nitrogruppe, wie zu erwarten stand, den schwachen anormalisierenden Einfluss des Para-Methyls völlig aufhebt. Das gleiche ist um so mehr bei dem *mm*-Dinitro-*p*-Kresol, OH / NO_2 / NO_2 / CH_3, mit zwei orthoständigen Nitrogruppen der Fall.

Im Dibrom-*p*-Nitrophenol, OH / Br / Br / NO_2, sieht man den Einfluss der paraständigen Nitrogruppe durch zwei Bromatome in Orthostellung paralysiert, doch mag auch das hohe Molekulargewicht des Körpers für sein

normales Verhalten mitbestimmend sein, da im allgemeinen mit Zunahme des Molekulargewichts die Anomalien schwächer auftreten.

OH

Interessanter ist die Kurve des *op*-Dinitrophenols, NO_2. Auch

NO_2

sie ist normal; der Eintritt einer orthoständigen Nitrogruppe in das *p*-Nitrophenol genügt mithin, diesen kryoskopisch stark abnormen Körper in eine Verbindung von völlig normalem Verhalten umzuwandeln. Dieser Fall bietet ein gutes Beispiel dafür, dass Substituenten in der Orthostellung zum Hydroxyl das kryoskopische Verhalten viel stärker beeinflussen als in der Parastellung.

OH

Dass die Pikrinsäure, NO_2 NO_2, mit zwei Ortho-Nitrogruppen

NO_2

gleichfalls normal ist, war nach dem gesagten zu erwarten.

Besonders charakteristisch zeigt sich der Einfluss der Stellung bei den Oxyaldehyden (Fig. 4). In erster Linie spricht sich dies in dem ausserordentlich verschiedenen Verhalten der drei Monooxyaldehyde aus.

OH

Dass der Homosalicylaldehyd, CH_3 CHO, ebenso normal wie der Salicylaldehyd ist, entspricht den allgemeinen Verhältnissen. Bemerkens-

OH

werter ist, dass die Kurve des *o*-Homo-*p*-Oxybenzaldehyds, CH_3,

CHO

ebenso steil ansteigt, wie die des *p*-Oxybenzaldehyds selbst. Obwohl sich die Methylgruppe in Orthostellung befindet, vermag sie als Radikal von schwachem Einfluss der starken paraständigen Aldehydgruppe kaum entgegenzuwirken. Nur in der gegenseitigen Lage der beiden Kurven kommt vielleicht ein geringer Einfluss der Methylgruppe zum Ausdruck, denn die Kurve des *o*-Homo-*p*-Oxybenzaldehyds liegt tiefer als die des niederen Homologen, die Abweichungen von dem normalen Molekulargewicht sind also bei jener Verbindung etwas geringer.

OH

p-Thymotinaldehyd, CH_3 C_3H_7, ist dagegen erheblich weniger

CHO

abnorm als *p*-Oxybenzaldehyd, die Propylgruppe scheint mithin in diesem

Fall entschieden stärker zu wirken als die Methylgruppe. Es würde dies in Einklang sein mit den oben besprochenen Beobachtungen am Thymol und *p*-Xylenol.

Noch schwächer ist das abnorme Verhalten beim Vanillin, (OH, OCH_3, CHO), ausgeprägt, was für einen verhältnismässig starken Einfluss des Methoxyls spricht.

Die Konstitution des *o*-Orcindialdehyds ist nicht bekannt, doch muss der Körper zweimal Hydroxyl und Aldehydgruppe in Orthostellung zu einander besitzen. Dem entspricht das kryoskopisch normale Verhalten der Substanz.

Von den 14 bisher untersuchten Estern von Phenolkarbonsäuren sind 9 Derivate von Ortho-Oxykarbonsäuren. Sie alle verhalten sich normal, wie ein Blick auf Figur 5 lehrt, gleichgültig, ob sie ausserdem Alkyle oder Nitrogruppen in beliebiger Stellung zum Hydroxyl enthalten.

Selbst der as. *m*-Nitrosalicylsäureäthylester, (OH, $CO_2C_2H_5$, NO_2), mit einer Nitrogruppe in Parastellung zum Hydroxyl ist völlig normal. Der Einfluss der starken orthoständigen Karboxalkylgruppe ist somit alleinbestimmend für das Verhalten der Substanzen.

Die drei untersuchten Ester von *m*-Oxysäuren sind im Gegensatz dazu sämtlich stark abnorm. Der Karboxalkylgruppe in Metastellung gegenüber vermag sich der Einfluss von Alkylgruppen, anscheinend wenigstens, in geringem Grade geltend zu machen. Vergleicht man nämlich die Kurven des *m*-Oxybenzoësäureesters, (OH, CO_2CH_3), des 4-Oxy-*o*-Toluylsäureesters, (OH, CO_2CH_3, CH_3), und des 6-Oxy-*o*-Toluylsäureesters, (OH, CH_3, CO_2CH_3), miteinander, so findet man, dass die beiden ersteren annähernd den gleichen Grad von Anomalie zeigen, während die letzte weniger abnorm ist; das orthoständige Methyl hat somit einen, freilich nur geringen, normalisierenden Einfluss auszuüben vermocht.

Von den beiden Paraderivaten, die bisher allein geprüft wurden,

zeigt der *p*-Oxybenzoësäureester, (OH / $CO_2C_2H_5$), von allen untersuchten Oxykarbonsäureestern die stärkste Anomalie. Um so bemerkenswerter ist es, dass diese Anomalie in seinem *m*-Nitroderivat, (OH, NO_2 / $CO_2C_2H_5$), völlig verschwunden ist. In diesem Falle tritt wieder deutlich der überwiegende Einfluss der Orthostellung zu Tage, da die im allgemeinen schwächer wirkende Nitrogruppe, weil sie sich in Orthostellung zum Hydroxyl befindet, die Einwirkung der stärkeren, aber in Parastellung befindlichen Karboxalkylgruppe gänzlich zu neutralisieren vermag.

In Figur 6 sind die wenigen Resultate verzeichnet, die an mehrwertigen Phenolen erhalten werden konnten. Brenzkatechin als Ortho-Dioxybenzol ist im Einklang mit den allgemeinen Erfahrungen normaler als das Metaderivat, Resorcin, Hydrochinon ist leider so gut wie völlig unlöslich in Naphtalin.

Die Bestimmungen am Pyrogallol besitzen keinen Wert, da die Konzentration der Lösungen nur wenig über 1 % gesteigert werden konnte; auch bedürfen sie der Wiederholung.

Im Guajakol sieht man den mässig abnormen Charakter des Brenzkatechins durch Methylierung der einen Hydroxylgruppe noch weiter abgeschwächt.

Die im vorstehenden geschilderten Beziehungen zwischen der Konstitution der Phenole und ihrem kryoskopischen Verhalten scheinen in weitem Umfange zu gelten, denn unter den 46 Abkömmlingen des Phenols, die bisher bei genügender Löslichkeit in Naphtalin genauer untersucht werden konnten, ist keine Ausnahme von den oben gegebenen Regeln aufgefunden worden. Wenn daher auch das experimentelle Material noch erheblich vermehrt werden muss, so darf man doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, dass weitere Untersuchungen im grossen und ganzen weitere Belege für die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten erbringen werden. Sollte dies der Fall sein, so wird man nicht selten aus dem kryoskopischen Verhalten eines substituierten Phenols Schlüsse auf die Anordnung seiner Substituenten ziehen können.

Eine befriedigende Erklärung für die besprochenen Gesetzmässigkeiten kann vorläufig schwerlich gegeben werden.

Man könnte geneigt sein, die Ursache des verschiedenartigen Verhaltens der einzelnen Phenole auf stereochemischem Gebiete zu suchen. Beckmann[1]) hat darauf hingewiesen, dass sich die kryoskopischen Anomalien der Säuren in Lösungen von Kohlenwasserstoffen erklären lassen, wenn man sich mehrere Moleküle derselben durch Vermittelung ihrer Karboxylgruppen vereinigt denkt. So könnte beispielsweise die Essigsäure das Doppelmolekül $CH_3.\overset{OH}{C}.O.\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}O$ bilden. Ähnlichen Annahmen bei Oximen und Säureamiden steht nichts im Wege, wogegen Beckmann selbst die Schwierigkeit hervorhebt, die sich analogen Erklärungsversuchen bei den Alkoholen bietet, da bei diesen Körpern die Bildung von Doppelmolekülen nur unter der Annahme vierwertiger Sauerstoffatome denkbar sei[2]). Dasselbe gilt natürlich für die abnormen Phenole.

Wenn man sich somit auch vorläufig keine sichere Vorstellung zu bilden vermag über die Art und Weise, wie sich die Bildung der angenommenen komplexen Moleküle bei Alkoholen und Phenolen vollzieht, so sprechen doch alle Erfahrungen dafür, dass die Anwesenheit der Hydroxylgruppe für die Zusammenlagerung der Moleküle die bedingende Ursache ist. Trotz der erwähnten Schwierigkeit scheint alsdann die Folgerung berechtigt, dass die Hydroxylgruppen der Alkohol- oder Phenolmoleküle in irgend einer Weise an der Verkettung zweier Moleküle beteiligt sind. Unter dieser Voraussetzung kann man den Einfluss der Stellung der Substituenten zum Hydroxyl begreifen. Durch seine Raumerfüllung hindert der orthoständige Substituent die Hydroxylgruppen zweier Phenolmoleküle sich so weit zu nähern, dass eine Verkettung eintreten kann. In der Lösung befinden sich daher Einzelmoleküle, und dementsprechend werden bei orthosubstituierten Phenolen im allgemeinen Gefrierpunktserniedrigungen beobachtet, aus denen sich normale Werte für das Molekulargewicht dieser Substanzen berechnen. Tritt dagegen der Substituent in die Meta- oder gar Parastellung zum Hydroxyl, so fällt infolge der grösseren räumlichen Entfernung jenes Hindernis weg, und es findet Bildung von Doppelmolekülen statt, welche anormale Depressionen hervorrufen.

Je nach ihrer verschiedenen Raumerfüllung oder nach ihrer verschiedenen Schwingungsart würden die einzelnen Substituenten in ungleichem Grade die Bildung von Doppelmolekülen zu hemmen vermögen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 469.

[2]) Vgl. hierüber jedoch die soeben erschienene Abhandlung von J. W. Brühl, über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds (Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2847).

Alkyle würden ein verhältnismässig schwaches, Nitro-, Karboxalkyl- und Aldehydgruppen wesentlich stärkere Hindernisse bilden.

Neben ihrer Raumerfüllung kommt jedoch auch die chemische Natur der Substituenten in Betracht, da verschiedene Phenole, welche nur einen Parasubstituenten enthalten, sehr ungleiche Anomalien zeigen. Gleichfalls Beckmann hat darauf aufmerksam gemacht, dass im allgemeinen die Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen mit der Stärke des sauren Charakters zunimmt. Alkohole werden z. B. in verdünnten Lösungen auch in Benzol und ähnlichen Mitteln in Einzelmoleküle gespaltet, während Säuren selbst unter diesen Bedingungen dimolekular erscheinen. Gilt Analoges für die Phenole, so wird ein Phenol um so abnormer sich verhalten, je mehr sein ursprünglich schwach saurer Charakter durch den Eintritt negativer Elemente und Gruppen verstärkt ist. Daraus erklärt sich, dass Alkyle in Parastellung nur schwach, die Nitro-, Karboxalkyl- und Aldehydgruppen dagegen stark anomalisierend wirken.

Wie das Resultat sich gestaltet, wenn verschiedene Substituenten in Ortho-, Meta- und Parastellung miteinander konkurrieren, lässt sich gleichfalls unter den gemachten Voraussetzungen ermitteln und voraussagen.

Die eben entwickelte Betrachtungsweise macht es auch verständlich, dass auf kryoskopischem Gebiete Meta- und Paraderivate ein analoges Verhalten zeigen und im Gegensatz zu den Orthoverbindungen stehen, während in der Regel die Metaderivate eine Sonderstellung gegenüber den Ortho- und Paraverbindungen einnehmem.

Abgesehen jedoch davon, dass die Grundlage des soeben gegebenen Erklärungsversuches, die Verkettung der Phenolmoleküle durch ihre Hydroxylgruppen, wie betont, sehr problematisch ist, lassen sich auch eine Reihe einzelner Bedenken dagegen erheben. Nur eines sei hier hervorgehoben.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist in neuerer Zeit festgestellt worden, dass Methylgruppen ein besonders starkes Hindernis für das Zustandekommen gewisser Reaktionen bilden, sei es infolge grosser Raumerfüllung, sei es, weil sie sehr lebhaft schwingen oder grosse Schwingungsamplituden besitzen. Diese Erscheinung ist in gleicher Weise bei aliphatischen wie bei aromatischen Körpern beobachtet worden. Im Gegensatz dazu ist im vorliegenden Falle die Wirkung des Methyls überraschend klein, denn neben vielen andern zeigt vor allem das Beispiel des stark

abnormen *o*-Homo-*p*-Oxybenzaldehyds, (Benzolring mit OH oben, CH_3 in Orthostellung, COH unten), dass die orthoständige

Methylgruppe gegenüber einem starkwirkenden Parasubstituenten fast ohne Einfluss ist. Diese Thatsache ist nicht gut in Einklang zu bringen mit der Annahme, dass im allgemeinen die Raumerfüllung der Orthosubstituenten das Zusammentreten der Phenolmoleküle verhindere, wenn man nicht dem Methyl in diesem Falle eine von seiner gewöhnlichen ganz abweichende stereochemische Wirkungsweise zuschreiben will.

Man könnte andererseits daran denken, das verschiedenartige kryoskopische Verhalten der einzelnen Phenole auf eine verschiedene Konstitution in Lösung derselben zurückzuführen. Bekanntlich hat Armstrong[1]) den Gedanken ausgesprochen, dass das gelb gefärbte *o*-Nitrophenol der

O

sekundären Form NO_2H entspreche, während das farblose Para-

OH

derivat ein echtes Phenol, , sei. Mit dieser Annahme steht das

NO_2

kryoskopische Verhalten beider Substanzen in bestem Einklang: *o*-Nitrophenol als „hydroxylfreier" Körper ist normal, *p*-Nitrophenol als hydroxylhaltige Verbindung abnorm.

Überträgt man diese Auffassung auf die übrigen Derivate des Phenols, so kommt man zu der Anschauung, dass die orthosubstituierten Phenole in Lösung überwiegend in ihrer sekundären, die para- und meta-substituierten dagegen in ihrer tertiären Form existieren. Es brauchen jedoch nicht sämtliche Moleküle eines Phenols den gleichen Zustand zu besitzen, vielmehr wird im allgemeinen ein Gemisch beider Formen nebeneinander existieren. Das Mengenverhältnis beider Formen wird von der chemischen Natur der Substituenten abhängen. Eine stark negative Gruppe in Orthostellung zum Hydroxyl wird eine weitgehende, unter Umständen vollständige Umlagerung der tertiären Moleküle in sekundäre bewirken. Alkyle besitzen nicht diesen starken Einfluss; deswegen überwiegt bei ihnen die tertiäre Form, zumal wenn der saure Charakter der Phenole durch negative Substituenten in Meta- oder Parastellung verstärkt ist. Aus diesen Annahmen lässt sich das wechselnde kryoskopische Verhalten der untersuchten Phenole gleichfalls mit Leichtigkeit ableiten.

Als ausreichende Erklärung der beobachteten merkwürdigen Gesetzmässigkeiten können diese Betrachtungen freilich nicht gelten, da die zu

[1]) Soc. (1892) 101; Ber. d. d. chem. Ges. **25**, R. 753.

Grunde liegenden Voraussetzungen lediglich aus den geschilderten kryoskopischen Beobachtungen gefolgert sind, andere, davon unabhängige Gründe, zumal rein chemischer Natur, für die gemachten Annahmen nicht vorliegen.

Die kryoskopische Untersuchung substituierter Phenole in Naphtalin soll fortgesetzt werden, um die Gültigkeit der aufgefundenen Regeln an einem umfangreicheren Beobachtungsmaterial zu prüfen. Namentlich soll eine Reihe von Meta- und Parasubstitutionsprodukten untersucht werden, da bisher überwiegend Orthoderivate benutzt worden sind. Auch die Wirkungsweise anderer Substituenten als der oben besprochenen muss festgestellt werden.

Weiter scheint es von Interesse, die Untersuchung auch auf andere hydroxylhaltige Verbindungen auszudehnen. In erster Linie soll die Frage entschieden werden, ob auch Alkohole und Säuren durch den Eintritt irgendwelcher Substituenten in bestimmte Stellung zum Hydroxyl oder Karboxyl ihren kryoskopisch anormalen Charakter verlieren. Auch eine Reihe der früher von mir untersuchten aliphatischen Polyketone, Ketonsäureester und Oxymethylenverbindungen gedenke ich einer erneuten Prüfung in Naphtalin zu unterwerfen.

Vielleicht werden derartige systematische Studien weitere Anhaltspunkte für die Erklärung der beobachteten Gesetzmässigkeiten oder auch neue Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten chemischer Substanzen und ihrer Konstitution liefern.

Zu grossem Danke würde ich den Herren Fachgenossen aus Wissenschaft und Technik verpflichtet sein, wenn sie diese Arbeit durch Zusendung geeigneter Präparate, in erster Linie substituierter Phenole und Oxysäuren, freundlichst unterstützen wollten. Können die betreffenden Substanzen direkt untersucht werden, so genügt in der Regel 0·5 — 1 g zu einer ausreichenden Beobachtungsreihe, doch ist bei weniger kostbaren Präparaten ein Quantum von 1 — 2 g erwünscht, um, wenn nötig, zur Kontrolle eine zweite Versuchsreihe auszuführen. Ist die Substanz nicht genügend rein, oder muss sie für die Untersuchung erst vorbereitet, z. B. eine Säure zuvor in ihren Ester verwandelt werden, so sind etwas grössere Substanzmengen erforderlich.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Ueber die spezifischen Wärmen der Lösungen.

Von

G. Tammann.

(Mit 1 Figur im Text.)

Nachdem durch die grösseren Experimentaluntersuchungen von Schüller[1]), J. Thomsen[2]) und Marignac[3]) über die spezifischen Wärmen von Lösungen ein umfangreiches Beobachtungsmaterial beschafft worden war, ist dieses kaum Gegenstand weiterer Untersuchungen geworden, trotzdem die spezifischen Wärmen von Lösungen eigentümliche Verhältnisse aufweisen, die eine nähere Untersuchung auch im Interesse der gangbaren Lösungstheorie erheischen.

Man hat bis jetzt die Wärmekapazität der Lösung immer aus den Wärmekapazitäten der Komponenten im unvermischten Zustande unter Anwendung der Mischungsregel zu berechnen gesucht. Hierbei hat man keine Rücksicht auf den veränderten Zustand der Stoffe in Lösung genommen. Das Resultat dieser Rechnungen ist folgendes: Verdünnte wässrige Lösungen von Elektrolyten bei 1 g Mol. pro Liter haben gewöhnlich (ausgenommen die Acetate, Phosphate und Aluminiumsulfat) eine Wärmekapazität, welche kleiner ist als die des Wassers in den Lösungen. Mit steigender Konzentration vermindert sich dann bei Lösungen, welche gleiche Salzmengen enthalten, dieser Unterschied, so dass konzentrierte Lösungen durchgehend eine grössere Wärmekapazität besitzen, als die in ihnen enthaltene Wassermenge. Lösungen von Alkohol und einigen anderen Stoffen im Wasser haben von vornherein eine grössere Kapazität als die Komponenten in unvermischtem Zustande. Nach der Mischungsregel liessen sich die spezifischen Wärmen nur solcher Flüssigkeiten berechnen, deren kritische Daten annähernd gleich sind und die dem Satze von den übereinstimmenden Zuständen folgen, z. B. Gemenge von Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Pogg. **136**, 70 (1869) und Pogg. Suppl. **5**, 116 (1871).

[2]) Thermochemische Untersuchungen, Band I.

[3]) Archiv. des scienc. phys. et natur. Genève **75**, 217 (1870) und Ann. de chim. et de phys. **8**, 410 (1876).

Der Umstand, dass die Wärmekapazität mancher verdünnter wässerigen Lösung nicht nur kleiner ist als die Summe der Wärmekapazitäten ihrer unvermischten Komponenten, sondern sogar kleiner werden kann als die Wärmekapazität des in der Lösung vorhandenen Wassers, beweist, dass offenbar, ähnlich wie bei den Volumina der Lösungen, eine Änderung der Wärmekapazität des Lösungsmittels beim Lösungsprozess eintritt.

Man hat die Vermutung ausgesprochen, dass beim Vergleich der Wärmekapazitäten der Lösung und ihrer unvermischten Komponenten bezogen auf konstante Volumen jene Abweichungen, welche die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck aufweisen, schwinden würden. Durch die Untersuchungen von J. Drecker[1]) ist festgestellt worden, dass für Lösungen, die Alkohol enthalten, die spezifischen Wärmen auch bei konstantem Volumen grösser sind als die aus den spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen der Lösungskomponenten berechneten. Allerdings ist der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen geringer als die entsprechende bei konstantem Druck. Hierdurch ist bewiesen, dass ausser der Verschiedenheit der inneren Ausdehnungsarbeit noch eine andere Verschiedenheit zwischen der inneren Arbeit, die bei der Erwärmung der Lösung einerseits und ihrer Komponenten andererseits bei konstantem Volumen geleistet wird, existiert. Die Bestimmung dieses Teils der inneren Arbeit ist fürs erste nicht durchführbar.

Vergleicht man bei wässerigen Lösungen stark dissociierter Elektrolyte, für die der umgekehrte Fall eintrat (die Komponenten dieser haben in unvermischtem Zustande grössere Wärmekapazität bei konstantem Druck als nach der Mischung), die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen vor und nach der Mischung, so findet man, dass die betreffenden Abweichungen in diesem Falle sogar grösser werden.

$$c_v = c_p + \frac{T}{E}\,\frac{\left(\frac{d_p v}{d T}\right)^2}{\frac{d_T v}{d_p}}$$

Bei Temperaturen um 20° herum nimmt $\frac{d_p v}{d T}$ mit steigender Konzentration der Lösung zu, $\frac{d_T v}{d_p}$ geht von grösseren negativen Werten zu kleineren. Demnach hat für reines Wasser das zweite Glied der rechten Seite seinen kleinsten negativen Wert, mit steigendem Salzgehalte der

[1]) Über die innere Ausdehnungsarbeit etc. Aachen 1883.

Lösung erhält es immer grössere negative Werte. Die Differenz $c_p - c_v$ wächst also mit steigender Konzentration. Da die Wärmekapazität bei konstantem Druck des Wassers und des Salzes kleiner ist als die der Lösung, so wird erst recht die Wärmekapazität des Wassers bei konstantem Volumen plus der des Salzes kleiner sein als die der Lösung. Man ersieht, dass sich die Lösungen stark dissociierter Elektrolyte in dieser Beziehung entgegengesetzt denen von Alkohol in Wasser verhalten, bei letzterem ist ebenfalls $c_v < c_p$, hierdurch wird in diesem Falle der Unterschied zwischen der aus den Wärmekapazitäten der Lösungskomponenten bei konstantem Volumen berechneten und der wirklichen bei konstantem Volumen geringer, als der entsprechende Unterschied zwischen den auf konstanten Druck bezogenen, während derselbe bei den Salzlösungen im Gegenteil grösser wird.

Im folgenden wird gezeigt werden, warum die Wärmekapazitäten verdünnter Salzlösungen kleiner sein müssen als die des in ihnen enthaltenen Wassers in reinem Zustande. Der von J. Thomsen[1]) empirisch gefundene Zusammenhang zwischen den Volumenänderungen und den Änderungen der Wärmekapazitäten bei der Bildung, beim Verdünnen und bei der Neutralisation der Lösungen wird sich als notwendige Folge der Thatsache ergeben, dass sich die Volumina von Salzlösungen in allen Stücken so verhalten wie Wasser, das einem sehr bedeutenden äusseren Druck unterworfen ist. Zu diesem Zweck sollen zuerst Regeln über die Wärmekapazität des gelösten Stoffes und dann solche betreffs der Wärmekapazität des Lösungsmittels entwickelt werden.

Wärmekapazität des gelösten Stoffes.

Ist eine Lösung so verdünnt, dass die Moleküle des gelösten Stoffes keine erhebliche Wechselwirkung aufeinander ausüben, so kann man die Wärmekapazität des gelösten Stoffes gleich der desselben im gasförmigen Zustande bei konstantem Volumen setzen, weil durch Gegenwart der fremden Moleküle des Lösungsmittels die Summe der lebendigen Kräfte der Molekül- und Atombewegung sich nicht ändern wird. Da ferner die Volumänderung der Lösung bei Änderung der Temperatur so gering ist, dass die vom gelösten Stoff geleistete äussere Arbeit einen Betrag erhält, der viel geringer ist als die Grenze der Genauigkeit, welche durch die Messungsfehler der spezifischen Wärme bestimmt wird, so kann man die spezifische Wärme des gelösten Stoffes mit der bei konstantem Volumen desselben im gasförmigen Zustande identifizieren.

[1]) Thermochemische Untersuchungen, Band I, S. 27.

Hiervon könnte man eben nur dann Gebrauch machen, wenn c_v für die gelöste Substanz im gasförmigen Zustande bekannt wäre, dieses ist aber nur selten der Fall.

Ist die spezifische Wärme der gelösten Substanz gleich derjenigen, die ihr im gasförmigen Zustande bei konstantem Volumen zukommt, so können die spezifischen Wärmen der Haloïdsalze in verdünnten Lösungen bei voller Dissociation des Salzes oder der Haloïdwasserstoffsäure genau, für konzentriertere Lösungen annähernd, ermittelt werden. Da die Ionen dieser Salze einatomige Moleküle sind, so gilt für sie die Beziehung $c_p = c_v \times 1{\cdot}667$, und da der Unterschied der molekularen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen 1·98 Kal. ist, $M(c_p - c_v) = 1{\cdot}98$, so folgt für die Atomwärme des elementaren Ions bei konstantem Volumen $Mc_v = 2{\cdot}97$ Kal. Wir werden in unsere späteren Rechnungen den abgerundeten Wert 3 Kal. pro g-Atom Ion einführen.

Schwieriger ist es, die Wärmekapazität für Ionen, die aus mehreren Atomen bestehen, und für die nicht dissociierte Substanz zu schätzen. Für einatomige Gase ist die Gesamtenergie derselben, ihre Wärmekapazität gleich der lebendigen Kraft ihrer Moleküle, und da nach Boltzmann bei festen Stoffen letztere gleich der halben Wärmekapazität ist, so muss für Stoffe mit einatomigen Molekeln die Wärmekapazität im gasförmigen Zustande die Hälfte der im festen betragen. Für Quecksilber trifft diese Beziehung nach L. Meyer[1]) und Richarz[2]) in der That zu. Dieselbe gilt aber auch, wie man aus einer Zusammenstellung von L. Meyer ersieht, für mehrere Stoffe, deren Molekel zweiatomig sind. Nehmen wir an, dass c_v für den gelösten Stoff in einem bestimmten Verhältnis zur spezifischen Wärme desselben Stoffes im festen Zustande c_f steht und wählen folgenden konstanten Faktor als mittleren Wert der äussersten Grenzen 1 und 2 desselben, nämlich 1·5, $c_v \times 1{\cdot}5 = c_f$, so wird der grösstmögliche Fehler, der aus dieser Annahme folgt, auch wenn die Molekularwärme des festen Stoffes bis zu dem hohen Wert von 30 Kal. steigt, nur 7 Kal. betragen. Die spezifischen Wärmen fester Stoffe sind aber vielfach bestimmt oder nach den von H. Kopp gegebenen Regeln mit grosser Annäherung an die Wirklichkeit zu berechnen. Durch jene Unsicherheit kann bei verdünnteren als Normallösungen der Fehler in der berechneten Wärmekapazität nicht grösser als 0·5% ihres Betrages werden.

---

[1]) Moderne Theorien S. 109 (1876).
[2]) Wied. Ann. **48**, 708 (1893).

Die Wärmekapazität des Lösungsmittels in Lösungen.

Steigert man die Temperatur der Masseneinheit eines homogenen Stoffes unter konstantem Druck p um dT, so wird hierbei die Energiemenge $dQ = C_p dT$ verbraucht. Q und C_p sind gemessen in mechanischem Mass.

Für homogene Stoffe wird die Abhängigkeit des C_p vom Druck durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\left(\frac{dC_p}{dp}\right)_T = -T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p.$$

$\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ kann für mehrere Flüssigkeiten aus den von Amagat für dieselben festgestellten thermodynamischen Flächen abgeleitet werden, und somit die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{d^2v}{dT^2}$ in Abhängigkeit vom Druck festgestellt werden. Sind $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = f(p)$ und $C_p = 0$ bekannt, so lässt sich nach Einführung von $f(p)$ in obige Gleichung und Integration der erhaltenen Gleichung C_p für beliebige Drucke finden:

$$C_p = C_{p=0} - T\int^p f(p)\,dp.$$

Um C_p für das Lösungsmittel in einer Lösung zu bestimmen, hat man zu beachten, dass dasselbe sich in vielen Beziehungen so verhält, wie das reine, einem höheren Druck unterworfene Lösungsmittel. Da dieser höhere Druck, wie früher gezeigt, bestimmbar ist, der Unterschied zwischen dem inneren Druck des Lösungsmittels und der Lösung beim äusseren Druck $p = 0$ sei ΔK, so hat man für den Fall, dass Änderungen von ΔK und p äquivalent sind, in voriger Gleichung p durch ΔK zu ersetzen. Man erhält dann die spezifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung unter dem konstanten äusseren Druck $p = 0$:

$$C_{\Delta K} = C_{p=\Delta K=0} - T\int^{\Delta K}(f\Delta K)\,d\Delta K$$

Ist ΔK unabhängig von der Temperatur, so sind $f(p)$ und $f(\Delta K)$ für gleiche p und ΔK einander gleich, wie aus dem Kongruenzsatze der thermodynamischen Flächen folgt. Vorige Gleichung gilt also für den Fall der Unabhängigkeit des ΔK von der Temperatur. Über Fälle, in denen ΔK von der Temperatur abhängt, siehe unten.

Um $\frac{d^2v}{dT^2}$ für Wasser unter verschiedenen Drucken zu bestimmen, müssen die Isobaren des Wassers bekannt sein, über deren Form man in folgender Weise zu einem Aufschluss gelangt. Die Tangenten an

die Isobaren verschiedener Drucke sind bei 45° sämtlich gleich gerichtet. Gesetzt, die Isobaren des Wassers liessen sich sämtlich durch Gleichungen der Form $v = A + at + bt^2$ darstellen, so würde aus jener Eigenschaft des Kurvenbündels folgen, dass, falls den einzelnen Kurven des Bündels der gleiche Ausgangspunkt bei 0° gegeben wird, sich die Kurven des Bündels bei 90° schneiden müssen. Nun schneiden sich aber die Isobaren des Wassers, ausgehend vom gemeinsamen Punkt bei 0°, bei 125°. Hieraus folgt, dass jene Formel die Isobaren in ihrem ganzen Verlauf, auch abgesehen von denjenigen, deren Minimum über 0° liegt, nicht genügend wiedergiebt. Der Formel wäre also noch mindestens ein 4. Glied beizufügen.

Aus den beiden Eigenschaften des Kurvenbündels $v = f_p(t)$

$$1.\quad \frac{df_{p1}(45)}{dt} = \frac{df_{p2}(45)}{dt} = \frac{df_{p3}(45)}{dt} = \ldots\ldots$$

und

$$2.\quad f_{p1}(125) = f_{p2}(125) = f_{p3}(125) = \ldots\ldots$$

kann man einige Aufschlüsse betreffs der Konstanten b und c der Gleichungen $v = A + at + bt^2 + ct^3$ erhalten. Man findet $b_{p1} - b_{p2} = 114\,(c_{p2} - c_{p1})$. Da b mit steigendem Druck abnimmt, so muss $c_{p2} - c_{p1}$ positiv sein, und da c negativ ist, so muss c mit steigendem Druck kleinere negative Werte annehmen. Nimmt b bei steigendem Druck seinen halben Wert an, entsprechend einer Drucksteigerung von 0 auf 1000 Atm., so ändert sich c um kaum 1% des Wertes von b. Da bei $p = 1$ c ungefähr 200 mal kleiner ist als b, so kann bis etwa 1000 Atm. dieses Verhältnis nur auf den halben Wert sinken. Man erkennt, dass es bei der Ableitung von $\frac{d^2v}{dT^2}$ für verschiedene Werte von p genügt, für kleine Temperaturintervalle eine Gleichung von der Form $v = A + at + bt^2$ aus den Beobachtungen abzuleiten und mit Hilfe dieser Gleichungen $\frac{d^2v}{dT^2}$ für verschiedene Temperaturen zu berechnen. Es folgen die Gleichungen $v = A + ct + bt^2$ für die angegebenen Temperaturintervalle, berechnet aus der Tabelle No. 62 von Amagat[1]).

Temperaturintervall 5—15°.

p	
1	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000018\,(t-5) + 0{\cdot}0000068\,(t-5)^2$
50	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000026\,(t-5) + 0{\cdot}0000068\,(t-5)^2$
100	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000039\,(t-5) + 0{\cdot}0000066\,(t-5)^2$

[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) **29**, 505 (1893).

p	
200	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000067\,(t-5) + 0{\cdot}0000062\,(t-5)^2$
300	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000069\,(t-5) + 0{\cdot}0000074\,(t-5)^2$
400	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000091\,(t-5) + 0{\cdot}0000070\,(t-5)^2$
500	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000135\,(t-5) + 0{\cdot}0000050\,(t-5)^2$
600	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000161\,(t-5) + 0{\cdot}0000042\,(t-5)^2$
700	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000193\,(t-5) + 0{\cdot}0000030\,(t-5)^2$
800	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000210\,(t-5) + 0{\cdot}0000028\,(t-5)^2$
900	$v_t = v_{t=5} + 0{\cdot}000212\,(t-5) + 0{\cdot}0000036\,(t-5)^2$

Temperaturintervall 20—40°.

p	
1	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000217\,(t-20) + 0{\cdot}0000039\,(t-20)^2$
50	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000213\,(t-20) + 0{\cdot}0000044\,(t-20)^2$
100	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000223\,(t-20) + 0{\cdot}0000041\,(t-20)^2$
200	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000237\,(t-20) + 0{\cdot}0000036\,(t-20)^2$
300	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000246\,(t-20) + 0{\cdot}0000036\,(t-20)^2$
400	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000260\,(t-20) + 0{\cdot}0000032\,(t-20)^2$
500	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000268\,(t-20) + 0{\cdot}0000032\,(t-20)^2$
600	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000284\,(t-20) + 0{\cdot}0000026\,(t-20)^2$
700	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000291\,(t-20) + 0{\cdot}0000025\,(t-20)^2$
800	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000308\,(t-20) + 0{\cdot}0000019\,(t-20)^2$
900	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000300\,(t-20) + 0{\cdot}0000025\,(t-20)^2$
1000	$v_t = v_{t=20} + 0{\cdot}000304\,(t-20) + 0{\cdot}0000026\,(t-20)^2$

Temperaturintervall 50—70°.

p	
1	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000461\,(t-50) + 0{\cdot}0000034\,(t-50)^2$
50	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000452\,(t-50) + 0{\cdot}0000037\,(t-50)^2$
100	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000454\,(t-50) + 0{\cdot}0000033\,(t-50)^2$
200	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000450\,(t-50) + 0{\cdot}0000031\,(t-50)^2$
300	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000455\,(t-50) + 0{\cdot}0000025\,(t-50)^2$
400	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000449\,(t-50) + 0{\cdot}0000026\,(t-50)^2$
500	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000456\,(t-50) + 0{\cdot}0000021\,(t-50)^2$
600	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000459\,(t-50) + 0{\cdot}0000019\,(t-50)^2$
700	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000446\,(t-50) + 0{\cdot}0000023\,(t-50)^2$
800	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000450\,(t-50) + 0{\cdot}0000020\,(t-50)^2$
900	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000450\,(t-50) + 0{\cdot}0000018\,(t-50)^2$
1000	$v_t = v_{t=50} + 0{\cdot}000441\,(t-50) + 0{\cdot}0000020\,(t-50)^2$

Um $\dfrac{d^2v}{dT^2} = 2b$ in Abhängigkeit vom Drucke p darzustellen, wurde $2b$ für die Temperaturen 5°, 20° und 50° graphisch in Abhängigkeit von p dargestellt. Diese Linien scheinen, soweit die Fehlerhaftigkeit von b uns zu urteilen gestattet, gerade zu sein. Ihre Gleichungen sind:

$$t = 5^0 \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 142 \times 10^{-7} - 88 \times 10^{-10}p$$

$$t = 20^0 \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 84 \times 10^{-7} - 46 \times 10^{-10}p$$

$$t = 50^0 \left(\frac{d^2 v}{d T^2}\right)_p = 68 \times 10^{-7} - 38 \times 10^{-10} p$$

Cp ist die Wärmekapazität eines kg Wasser, gemessen in mechanischem Mass (kg-m), dementsprechend ist auch p gemessen in kg pro Quadratmeter. Bedeutet c_p die Wärmekapazität eines kg Wasser in kalorischem Mass, und wird p in Atmosphären gemessen, so ist

$$\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = \left(\frac{d\,C_p}{dp}\right)_T \frac{10333}{424000} \text{ und } \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -T\left(\frac{d^2 v}{dT^2}\right)_p \frac{10333}{424000}$$

Werden obige Werte von $\left(\frac{d^2 v}{d T^2}\right)_p$ in letztere Gleichung eingeführt, so erhält man

$$t = 5^0 \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -979 \times 10^{-7} + 607 \times 10^{-10} p$$

$$t = 20^0 \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -620 \times 10^{-7} + 340 \times 10^{-10} p$$

$$t = 50^0 \left(\frac{dp_p}{dc}\right)_T = -552 \times 10^{-7} + 308 \times 10^{-10} p$$

Nach Integration dieser Gleichungen erhält man

$$t = 5^0 \quad c_p = c_{p=0} - 979 \times 10^{-7} p + 303 \times 10^{-10} p^2$$
$$t = 20^0 \quad c_p = c_{p=0} - 620 \times 10^{-7} p + 170 \times 10^{-10} p^2$$
$$t = 50^0 \quad c_p = c_{p=0} - 552 \times 10^{-7} p + 154 \times 10^{-10} p^2$$

interpoliert für 18° $c_p = c_{p=0} - 644 \times 10^{-7} p + 188 \times 10^{-10} p^2$.

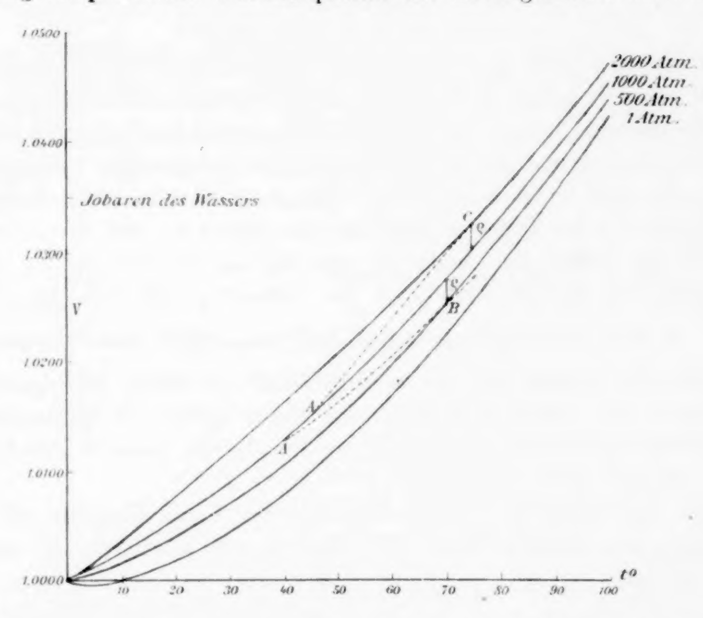
Die obigen Gleichungen sind aus den Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers bis 1000 Atm. abgeleitet, lässt man dieselben auch für höhere Drucke gelten, so folgt, dass das Minimum von c_p für 5° bei 1600 Atm., für 20° bei 1820 Atm. und für 50° bei 1792 Atm. liegt. Beim doppelten Werte jener Drucke wird c_p wiederum gleich $c_{p=0}$. Die maximalen Unterschiede von c_p und $c_{p=0}$ würden bei 5° 0·0794, bei 20° 0·0565 und bei 50° 0·0495 betragen. $\frac{d^2 v}{d T^2}$ nimmt mit steigendem Druck ab, ob es wirklich bei 2000 Atm. negativ wird, ist auf Grundlage der Messungen von Amagat nicht mit Sicherheit zu entscheiden, daher auch das Resultat jener Extrapolation fraglich.

Wärmekapazität von Lösungen abnormer Wärmeausdehnung.

Folgt eine Lösung betreffs ihrer Wärmeausdehnung dem Kongruenzsatze der thermodynamischen Flächen, so ist ihre Wärmekapazität gleich der Summe der Wärmekapazität des gelösten Stoffes plus der Wärmekapazität des Lösungsmittels unter dem konstanten äusseren Druck

gleich ΔK; beide Kapazitäten können in bezeichneter Weise berechnet werden.

Je näher die Temperatur der Lösung bei der ihres minimalen Volumens liegt, um so genauer wird der Kongruenzsatz erfüllt sein, bei Temperaturen aber, die sich von diesen entfernen, weist eine Reihe von Lösungen Wärmeausdehnungen auf, die sich immer mehr und mehr von der normalen auf Grundlage des Kongruenzsatzes zu erwartenden entfernen. Bei diesen Lösungen wird die Wärmekapazität nicht mehr gleich sein jener Summe von Wärmekapazitäten, sondern wird der Summe der Wärmekapazitäten des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels unter den neuen Bedingungen der abnormen Ausdehnung gleichen. Könnte man angeben, worauf die Abnormität der Ausdehnung zurückzuführen ist, so wäre man auch im stande, die dieser veränderten Bedingung entsprechende Wärmekapazität des Lösungsmittels zu eruieren.



Beistehende Figur giebt ein Bündel von Isobaren des Wassers für die Drucke 1, 500, 1000 und 2000 Atm. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Schnitte senkrecht zur Druckaxe der thermodynamischen Fläche auf eine ihnen parallele Ebene projeziert und die Isobaren höheren Drucks so parallel sich selbst verschiebt, dass sie bei 0° mit der Isobare für 1 Atm. Druck zusammenfallen. Normale Isobaren von Lösungen fallen in ihrem ganzen Verlauf mit irgend einer der Isobaren

des Wassers zusammen; abnorme schneiden dieselben, indem sie entweder von Isobaren höheren zu solchen niederen Drucks gehen (AB) oder von solchen niederen Drucks zu denen höheren (AC). Bei Lösungen mit normalen Isobaren hängt ΔK der Unterschied zwischen den inneren Drucken der Lösung und des Lösungsmittels beim äusseren Druck $p = 0$ nicht von der Temperatur ab. Bei Lösungen mit abnormen Isobaren wird ΔK offenbar von der Temperatur abhängen, der Zuwachs des inneren Drucks in der Lösung anders erfolgen als der im Lösungsmittel. Um die Änderung von ΔK bei Änderung von T um ΔT zu bestimmen, hat man ϱ den Unterschied zwischen normaler und faktischer Volumenänderung bei Temperatursteigerung um ΔT durch die mittlere Volumenänderung der Lösung pro Atm. Druckzuwachs, geltend für die Temperaturgrenzen T und $T + \Delta T$, μ_m, zu dividieren:

$$\Delta\Delta K = + \frac{\varrho}{\mu_m}$$

Diese Beziehung gilt, wenn die in der Lösung beim Erwärmen derselben vor sich gehenden Reaktionen, elektrolytische Dissociation u. s. w., von Volumenänderungen begleitet werden, welche im Vergleich zu den durch Änderung des Binnendrucks bedingten verschwinden. Diese Voraussetzung trifft wahrscheinlich zu. Dann kann man bei einer Änderung von T um $T\Delta$ die Differenz zwischen der abnormen und der normalen Ausdehnung durch eine Änderung des äusseren Drucks um Δp kompensieren, die gleich sein muss der Änderung von ΔK um $\Delta\Delta K$. $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta T}$ ist aber in jedem speziellen Falle mit Hilfe des Isobarendiagrammes der Lösung und des Lösungsmittels zu finden. Infolgedessen wird auch die spezifische Wärme unter diesen veränderten Bedingungen bei Änderung des äusseren Drucks um Δp oder des inneren Drucks um $\Delta\Delta K$ bestimmbar.

Die spezifische Wärme bei Änderung der Temperatur um dT und Änderung des äusseren Drucks um dp ist nach Clausius in mechanischem Mass:

$$C = C_p - T \frac{d_p v}{dT} \frac{dp}{dT}$$

Ersetzt man in dieser Gleichung p durch ΔK, so erhält man die spezifische Wärme des Lösungsmittels für den Fall, dass sich die Lösung nicht so ausdehnt, wie es der Kongruenzsatz fordert:

$$C = C_{\Delta K} - T \frac{d_{\Delta K} v}{dT} \frac{d\Delta K}{dT}$$

$\frac{dv}{dT}$ kann auf Grundlage der Beobachtungen von Amagat als Funktion

des äusseren oder inneren Drucks dargestellt werden. Zwischen 10° und 30° geben Gleichungen der Form $\frac{dv}{dT} = a + bp - cp^2$ die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{dv}{dT}$ vom Druck bis zu 3000 Atm. genügend wieder. $\frac{d_p v}{dT}$ kann also für ein beliebiges p ermittelt werden und ebenso $\frac{d_{\Delta K} v}{dT}$ für eine Lösung beliebiger Konzentration, denen ΔK bekannt ist.

$$10^\circ \qquad \frac{dv}{dT} = 0{\cdot}000083 + 0{\cdot}0_6 232\,p - 0{\cdot}0_{10} 533\,p^2$$
$$15 \qquad \frac{dv}{dT} = 0{\cdot}000181 + 0{\cdot}0_6 120\,p - 0{\cdot}0_{10} 187\,p^2$$
$$20 \qquad \frac{dv}{dT} = 0{\cdot}000215 + 0{\cdot}0_6 100\,p - 0{\cdot}0_{10} 107\,p^2$$
$$25 \qquad \frac{dv}{dT} = 0{\cdot}000260 + 0{\cdot}0_6 089\,p - 0{\cdot}0_{10} 113\,p^2$$
$$30 \qquad \frac{dv}{dT} = 0{\cdot}000304 + 0{\cdot}0_6 058\,p - 0{\cdot}0_{10} 040\,p^2$$

Zur Überführung von c, gemessen in kalorischem Mass, hat man, wenn $\frac{d\Delta K}{dT}$ in Atm. gemessen wird, $T \frac{dv}{dT} \frac{d\Delta K}{dT}$ mit $\frac{10333}{424000}$ zu multiplizieren. Bezeichnet man dieses Produkt mit $f(p)$, so ist die spezifische Wärme einer Lösung mit abnormer Wärmeausdehnung in kalorischem Masse

$$c = c_{\Delta K} - f(p) \frac{d\Delta K}{dT};$$

in dieser Gleichung erhält $f(p)$ für verschiedene Temperaturen folgende Werte:

$$10^\circ \qquad f(p) = 0{\cdot}000572 + 0{\cdot}0_5 1600\,p - 0{\cdot}0_9 3676\,p^2$$
$$15 \qquad f(p) = 0{\cdot}001270 + 0{\cdot}0_6 842\;p - 0{\cdot}0_9 1312\,p^2$$
$$20 \qquad f(p) = 0.001535 + 0{\cdot}0_6 714\;p - 0{\cdot}0_9 0790\,p^2$$
$$25 \qquad f(p) = 0{\cdot}001890 + 0{\cdot}0_6 646\;p - 0{\cdot}0_9 0821\,p^2$$
$$30 \qquad f(p) = 0{\cdot}002245 + 0{\cdot}0_6 428\;p - 0{\cdot}0_9 0295\,p^2$$
$$18 \qquad f(p) = 0{\cdot}001429 + 0{\cdot}0_6 762\;p - 0{\cdot}0_9 0998\,p^2$$

Vergleich der Forderungen der Theorie mit der Erfahrung.

Berechnet man $\frac{d\Delta K}{dT}$ in bezeichneter Weise, so findet man für diesen Differentialquotienten so geringe Werte, dass bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes der letzten Formel $f(p) \frac{d\Delta K}{dT}$ der hierdurch begangene Fehler in ungünstigen Fällen bei den Lösungen für Schwefelsäure, Jodkalium, Natriumnitrat bis 0·3% der spezifischen Wärme ansteigen kann, da die Fehler der Messungen von c letztere Grösse er-

reichen, so ist das Korrektionsglied $f(p)\frac{d\Delta K}{dT}$ bei folgenden Rechnungen durchweg nicht eingeführt worden.

$c_{\Delta K}$ wurde aus der Formel, geltend für 18°, berechnet. Zu diesem Zweck wurde aus den Wärmeausdehnungen zwischen 0° und 10° ΔK bestimmt aus den Beobachtungen von Kremers für KCl, $BaCl_2$, von Marignac für $NaCl$, Na_2SO_4, H_2SO_4 und HCl, von Lerche für $(NH_4)_2SO_4$ und $MgSO_4$, von Hasselbladt für KJ, NH_3, KOH und $NaOH$. Zur Bestimmung der übrigen ΔK-Werte wurden die Bestimmungen von Forsch (Wied. Ann. 55, S. 116) herangezogen. Multipliziert man $c_{\Delta K}$ mit der Menge des in der Lösung von der Zusammensetzung 1 g-M. gelösten Stoffes $+ nH_2O$ vorhandenen Lösungsmittels, so erhält man die Wärmekapazität des Lösungsmittels Q_L in der Lösung. Addiert man hierzu die nach oben gegebenen Regeln berechnete Wärmekapazität eines g-Molekels des gelösten Stoffes Q_g, so erhält man die berechnete Wärmekapazität der Lösung Q_l. Letztere sind mit den von J. Thomsen oder Marignac bestimmten Wärmekapazitäten derselben Lösungsmenge verglichen worden. Die Bestimmungen von Thomsen geben die Wärmekapazitäten bei 18°, die von Marignac sind, falls es nötig war, auf dieselbe Temperatur reduziert worden. Ferner sind noch die Differenzen Δ zwischen Q_l berechnet und Q_l, gefunden von J. Thomsen, tabelliert.

KCl

n	200	100	50	30	15
ΔK	130	260	507	801	1304
$C_{\Delta K}$	0·992	0·984	0·972	0·960	0·947
Q_L	3571	1772	875·0	518·7	255·6
Q_g	6	6	6	6	6
Q_l ber.	3577	1778	881·0	524·7	261·6
Q_l gef. Thomsen	3565	1775	881·0	522·6	262·4
Marignac		1777	880·0		
Δ	12	3	0	2	— 1

	KBr			KJ		
n	100	50	25	100	50	25
ΔK	278	610	1054	333	796	1665
$C_{\Delta K}$	0·984	0·968	0·954	0·981	0·961	0·945
Q_L	1770	871	429·4	1770	864·6	425·2
Q_g	6	6	6	6	6	6
Q_l ber.	1776	877	435·4	1776	870·6	431·2
Q_l Marignac	1774	880	436·0	1781	874	439
Δ	2	— 3	— 1	— 5	— 3	— 8

KNO_3

n	200	100	50
ΔK	186	372	847
$C_{\Delta K}$	0·989	0·979	0·959
Q_L	3559	1772	863·1
Q_g	17	17	17
Q_l ber.	3576	1789	880
Q_l Thomsen	3575	1791	902
Q_l Marignac		1793	901·5
Δ	1	— 2	— 22

KOH

n	200	100	50	30
ΔK	164	400	723	2312
$C_{\Delta K}$	0·990	0·977	0·963	0·944
Q_L	3564	1759	867	509·8
Q_g	7	7	7	7
Q_l ber.	3571	1766	874	517
Q_l Thomsen	3565	1770	876	522
Δ	6	— 4	— 2	— 5

HCl

n	200	100	50	25	12·5
ΔK	86	180	350	652	1400
$C_{\Delta K}$	0·995	0·989	0·980	0·966	0·947
Q_L	3580	1780	882	434·7	213·0
Q_g	6	6	6	6	6
Q_l ber.	3586	1786	888	440·7	219·0
Q_l Thomsen	3561	1770	873		201·6
Q_l Marignac		1772	874	427·5	
Δ	25	16	15	13	18

HNO_3

n	200	100	50
ΔK	151	302	763
$C_{\Delta K}$	0·991	0·982	0·962
Q_L	3567	1768	865·7
Q_g	17	17	17
Q_l ber.	3584	1785	882·7
Q_l Thomsen	3597	1794	896
Q_l Marignac		1791	892
Δ	— 13	— 9	— 13

H_2SO_4

n	200	100	50
ΔK	354	674	1500
$C_{\Delta K}$	0·980	0·966	0·948
Q	3527	1739	853
Q_g	21	21	21
Q_l ber.	3548	1760	874
Q_l Thomsen	3595	1797	900
Q_l Marignac	3604	1812	914
Δ	— 47	— 37	— 26

Na_2SO_4

n	200	100	50
ΔK	387	709	1400
$C_{\Delta K}$	0·978	0·964	0·947
Q	3521	1735	852
Q_g	22	22	22
Q_l ber.	3543	1757	874
Q_l Thomsen	3574	1787	
Q_l Marignac	3583	1796	912
Δ	— 31	— 30	— 38

	NaCl				*NaNO₃*		
n	200	100	50	25	200	100	50
ΔK	183	342	665	1202	103	206	946
$C_{\Delta K}$	0·989	0·982	0·965	0·950	0·994	0·988	0·944
Q_L	3560	1768	869	427·4	3577	1778	850
Q_g	6	6	6	6	17	17	17
Q_l	3566	1774	875	433·4	3594	1795	867
Q_l Thomsen	3578	1781	892	447	3594	1791	904
Q_l Marignac		1783	889	445·5		1799	908
Δ	— 12	— 7	— 17	— 14	0	4	— 27

	NaOH				*NH₃*		
n	200	100	50	30	100	50	30
ΔK	278	466	854	1253	82	167	277
$C_{\Delta K}$	0·984	0·974	0·959	0·949	0·995	0·990	0·983
Q_L	3541	1753	863	512·4	1791	891	537
Q_g	7	7	7	7	7	7	7
Q_l ber.	3548	1760	870	519·4	1798	898	538
Q_l	3578	1781	885	533	1815	916	555
Δ	— 30	— 21	— 15	— 14	— 17	— 18	— 17

	(NH₄)₂SO₄			*MgSO₄*			
n	200	100	50	200	100	50	20
ΔK	266	478	785	275	467	799	1108
$C_{\Delta K}$	0·984	0·973	0·961	0·984	0·974	0·960	0·949
Q_L	3543	1752	865	3541	1753	864	341·8
Q_g	34	34	34	18	18	18	18
Q_l ber.	3577	1786	899	3559	1771	882	359·8
Q_l Thomsen	3579	1785	899	3541	1761	874	357
Q_l Marignac		1796	900		1776	886	
Δ	— 2	1	0	18	10	8	3

	BaCl₂		
n	200	100	50
ΔK	277	562	1114
$C_{\Delta K}$	0·984	0·970	0·952
Q_L	3541	1746	857
Q_g	9	9	9
Q_l ber.	3550	1755	865·6
Q_l Marignac	3551	1759	865
Δ	— 1	— 4	+ 1

Die prozentische Abweichung der berechneten von den gefundenen Wärmekapazitäten beträgt ohne Rücksicht auf das Vorzeichen derselben bei den Verdünnungen 200 H_2O 0·4 %, bei 100 H_2O 0·5 % und bei 900 H_2O 1·4 %. Mit Ausschluss der besonders grossen Abweichungen

bei den Lösungen von $NaCl$, H_2SO_4, Na_2SO_4, $NaOH$ und NH_3 beträgt der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Wärmekapazitäten bei der Verdünnung 200 H_2O 0·16 %, bei 100 H_2O 0·24 % und bei 50 H_2O 1·0 %. Bei den verdünntesten Lösungen ist die Anzahl der negativen Differenzen fast gleich der der positiven, der Betrag derselben übersteigt die Grösse des Beobachtungsfehlers ± 0·21 % kaum, demnach ist das Resultat des Vergleiches der Erfahrung mit der Theorie bei verdünnten Lösungen sehr befriedigend; man kann wohl kaum noch weiteren Anschluss der Rechnung an die Beobachtung verlangen. Mit steigender Konzentration der Lösungen werden aber die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Wärmekapazitäten grösser als die Fehler der Wärmekapazitätsbestimmungen, welche konstant 0·2 % der gesamten Wärmekapazität betragen; und zwar sind bei konzentrierteren Lösungen die berechneten Wärmekapazitäten fast durchweg kleiner als die gefundenen. In diesem Umstande hat man wohl kaum einen Einwurf gegen die Theorie zu erblicken. Sind doch solche Fälle, in denen die Wärmekapazität der Lösung auch bei konstantem Volumen grösser ist als die Summe der entsprechenden Wärmekapazitäten der Komponenten, längst bekannt (Alkohol und Wasser). Vielmehr hat man in diesem Umstande einen Haupterfolg der Untersuchung zu erblicken, durch dieselbe sind jene Abweichungen, die darin bestanden, dass die Wärmekapazität der Lösungen kleiner erschien als die des in ihr enthaltenen Wassers, fast vollständig fortgeschafft, in allen Fällen ist diese Differenz sehr verringert worden, so dass bei Berücksichtigung des inneren Drucks in den Lösungen in der Hauptsache nur eine Art der Abweichung übrig bleibt, nämlich die, dass die Wärmekapazität der Lösungen grösser ist als die Summe derjenigen der unvermischten Komponenten.

Jene noch übrig bleibenden Differenzen aus anderen Daten zu bestimmen, ist fürs erste nicht gut möglich, dieselbe sagt uns nur aus, dass bei der Erwärmung einer Lösung mehr innere Arbeit geleistet wird, als bei der Erwärmung des getrennten Lösungsmittels und gelösten Stoffes in Zuständen, die denjenigen, in welchen sie in der Lösung vorhanden sind, entsprechen. Nur in vier Fällen, bei den Lösungen von KCl, HCl, $(NH_4)_2SO_4$ und den verdünntesten Lösungen von $MgSO_4$, ist die Differenz zwischen den beobachteten Wärmekapazitäten und den berechneten negativ. Bei der Erwärmung dieser Lösungen wird also weniger innere Arbeit geleistet, als bei der der getrennten Komponenten, die sich in Zuständen befinden, entsprechend dem in der Lösung. Vergleicht man die Vorzeichen der Differenzen zwischen den berech-

neten und gefundenen Wärmekapazitäten mit dem des Temperaturkoëffizienten von ΔK, so findet man, dass, wenn die berechnete Wärmekapazität grösser ist, als die gefundene, $\frac{d\Delta K}{dT}$ positiv ist, und im anderen Falle, dass $\frac{d\Delta K}{dT}$ negativ ist. Wird also von der Lösung beim Erwärmen mehr innere Arbeit geleistet, als beim Erwärmen der Komponenten in entsprechenden Zuständen, so ist $\frac{d\Delta K}{dT}$ positiv, sonst negativ. Ob aber die Differenzen der beobachteten und berechneten Wärmekapazitäten proportional den $\frac{d\Delta K}{dT}$-Werten sind, lässt sich wegen der Kleinheit und dadurch bedingten Fehlerhaftigkeit sowohl jener als auch dieser am vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht entscheiden.

Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation.

J. Thomsen hat gezeigt, dass die bei der Neutralisation von Natrium- oder Kaliumhydroxyd mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 entstandene Lösung eine grössere Wärmekapazität besitzt, als die getrennten Lösungen vor der Neutralisation. Vom Standpunkte der heutigen Lösungstheorie, die bekanntlich, das Lösungsmittel nicht berücksichtigend, die Gesamtänderungen von Eigenschaften bei der Auflösung und anderen Prozessen den Zustandsänderungen des gelösten Stoffes zustrebt, müsste die Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation in folgender Weise aufgefasst werden.

Gesetzt, die Base und die Säure, sowie das bei der Neutralisation entstehende Salz seien in der Lösung vollständig dissociiert, dann ändert sich bekanntlich der Zustand des Kations der Base und des Anions der Säure bei der Neutralisation nicht, und die gesamte der Neutralisation entsprechende Zustandsänderung besteht einzig und allein in einem Übergange der Wasserstoff- und Hydroxylionen in Wasser. Die Wärmekapazität eines g-Mol. Wasser beträgt 18 Kal.; besässen 1 g-Mol. H- und HO-Ionen gar keine Kapazität für Wärme, so könnte die Wärmekapazität der Lösung, in der ein g-Mol. Salz aus Säure und Base entsteht, höchstens um 18 Kal. grösser sein, als vor der Neutralisation. Nun beträgt aber in Wirklichkeit dieser Zuwachs für Fälle, in denen jene Bedingungen fast erfüllt sind, etwa das dreifache jenes Wertes. Wie in zahlreichen anderen Fällen, so bleibt auch hier das Dilemma bestehen, so lange man die Wechselwirkung des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels vernachlässigt, so lange man stillschweigend oder

ausdrücklich die Annahme macht, dass beim Lösungsvorgange das Lösungsmittel seinen Zustand nicht ändert.

Man kommt aber aus dem Dilemma, wenn man die Binnendrucksänderungen während der Neutralisation berücksichtigt. Nimmt man je zwei Liter zweier halbnormaler Lösungen einer einwertigen starken Säure und Base und mischt dieselben, so fällt, wie früher[1]) gezeigt, der innere Druck bei der Neutralisation um ca. 150 Atm., von 264 im Mittel bis 112 bei der Bildung von KCl. Durch diese Binnendrucksverminderung muss die Wärmekapazität der vier Liter Wasser zunehmen und zwar, wie sich aus der Gleichung S. 632 berechnen lässt, bei 18° um 34 Kal. Andererseits nimmt die Wärmekapazität je eines g-Äquivalents von H- und OH-Ionen beim Übergange in Wasser von 7 bis auf 18 Kal., also um 11 Kal. zu. Demnach wäre bei der Neutralisation eine Zunahme der Wärmekapazität jener Lösungsmengen von 45 Kal. zu erwarten.

Thomsen fand unter ähnlichen Bedingungen den Zuwachs der Wärmekapazität bei der Neutralisation von Kali- und Natronlauge mit Salzsäure und Salpetersäure im Mittel zu 38 Kal.

Folgende Tabelle giebt von der Übereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation genauere Rechenschaft. Die Einrichtung der Tabelle ist dieselbe der bekannten Tabelle (Thermochemische Untersuchungen von J. Thomsen I, S. 54). Trotzdem die gefundenen und berechneten Wärmekapazitäten der Lösungen in manchen Fällen um 20 Kal. differieren, kompensieren sich diese Unterschiede in den allendlichen Differenzen bei einigen Fällen vollständig.

	Na		K		NH_4	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$ROH + 100 H_2O$	1781	1760	1770	1766	1833	1816
$HCl + 100 H_2O$	1770	1786	1770	1786	1770	1786
Summe	3551	3546	3540	3552	3603	3602
$RCl + 201 H_2O$	3596	3584	3583	3595	3606	3606
Differenz	+ 45	+ 38	+ 43	+ 43	+ 3	+ 4
$ROH + 100 H_2O$	1781	1760	1770	1766		
$HNO_3 + 100 H_2O$	1794	1785	1794	1785		
Summe	3575	3545	3564	3551		
$RNO_3 + 201 H_2O$	3612	3612	3593	3594		
Differenz	+ 37	+ 67	+ 29	+ 43		

Schon vor längerer Zeit hat J. Thomsen auf den nahen Parallelismus zwischen den Änderungen der Wärmekapazitäten und den der

[1]) Diese Zeitschr. 16, 144.

Volumina von Lösungen hingewiesen. Er fand, dass bei der Neutralisation von Kali und Natronhydrat bedeutende Ausdehnung stattfindet, dagegen bei der von Ammoniak mit Salzsäure und Salpetersäure eine geringe Kontraktion, dem entsprechend nimmt bei der Neutralisation von Kali und Natronhydrat die Wärmekapazität stark zu, bei der von Ammoniak mit Salzsäure wenig zu und bei der von Ammoniak mit Salpetersäure etwas ab. Von diesem Parallelismus kann man sich in folgender Weise Rechenschaft geben. Die Wärmeausdehnungen der Lösungen zeigen, dass bei der Neutralisation der Binnendruck abnimmt, folglich muss bei der Neutralisation Ausdehnung und Zunahme der Wärmekapazität eintreten. Dieselben sind bei Kali und Natronlauge grösser als bei Ammoniaklösungen. Bei dem Übergang von Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen in Wasser tritt keine oder nur eine sehr unerhebliche Volumenänderung ein. Die Wärmekapazität steigt hierbei pro g-Molekel gebildeten Wassers um 11 Kal. Demnach muss in diesen Fällen das Volumen sowohl, als auch die Wärmekapazität bei der Neutralisation wachsen. Bei der Neutralisation des Ammoniaks aber wird aus NH_3 und HCl unter Kontraktion Ammonium gebildet, diese Kontraktion muss etwas grösser sein als die Volumenausdehnung, ca. 8 ccm, welche infolge der Binnendrucksänderung eintrat, damit eine geringe Kontraktion als Ergebnis der Beobachtung resultiert. Ganz analog wird bei der Neutralisation von Ammoniak mit Salzsäure der geringe Zuwachs der Wärmekapazität, verursacht durch Abnahme des Binnendrucks und durch die Abnahme der Wärmekapazität bei der Bildung von Ammonium aus Ammoniak und Wasserstoff bedingt. Die durch diese Ursachen bedingten Änderungen der Wärmekapazitäten kompensieren sich in diesem Falle fast vollständig.

Der Parallelismus zwischen Änderung der Wärmekapazität und der Volumina offenbart sich nach Thomsen aber nicht nur bei der Neutralisation, sondern ebenfalls beim Verdünnen von Lösungen. Nach Thomsen (Thermochemische Untersuchungen I, p. 54) sind die Volumina und die Wärmekapazitäten verdünnter Lösungen stets geringer als die Summe der entsprechenden Werte der konzentrierteren Lösung und der zur Verdünnung benutzten Wassermenge.

Diesen Erfahrungssatz kann man jetzt aus den Wärmeausdehnungen der Lösungen ableiten. Nimmt man gleiche Volumina, v, Lösung und Wasser. Sei ferner der Binnendruck der ursprünglichen Lösung um ΔK_1, derjenige der Lösung, die beim Verdünnen entsteht, um ΔK_2 grösser als der Binnendruck des Wassers, so ist die Volumenänderung bei der Verdünnung

$$\Delta v = cv(\mu_{1.2}(\Delta K_1 - \Delta K_2) - \mu_{0.2}\Delta K_2).$$

Hier bedeutet $\mu_{1.2}$ den mittleren Kompressionskoëffizienten des Wassers zwischen den Grenzen des äusseren Drucks ΔK_1 und ΔK_2, $\mu_{0.2}$ bezieht sich auf die Grenzen des äusseren Druckes 0 und ΔK_2. c bedeutet einen Faktor, der kleiner als 1 ist, welcher von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängt, und welcher anzubringen ist, weil bei hohen inneren oder äusseren Drucken das Summationsgesetz der Volumina unter gleichen äusseren oder inneren Drucken nicht mehr zutrifft. c ist, wie die Erfahrung lehrt, innerhalb ziemlich grosser Konzentrationsintervalle für eine bestimmte Kombination zweier Stoffe unabhängig von der Konzentration. Nun ist bei den von J. Thomsen in der Tabelle (l. c. p. 46—51) aufgeführten Stoffen $\Delta K_2 > \Delta K_1 - \Delta K_2$ und $\mu_{0.2} > \mu_{1.2}$, folglich wird bei der Mischung gleicher Volumina Lösung und Wasser immer Kontraktion eintreten.

Ebenso folgt aus den Wärmeausdehnungen der Lösungen der zweite Teil des Satzes Thomsens. Bedeuten $c_{\Delta K_1}$, $c_{\Delta K=0}$ und $c_{\Delta K_2}$ die spezifischen Wärmen der ursprünglichen Lösung des Wassers und der bei der Verdünnung entstehenden Lösung, ferner n die Anzahl g-Mol. Wasser in der ursprünglichen Lösung und Qg die Wärmekapazität des gelösten Stoffes, von der wir voraussetzen, dass sich dieselbe während der Verdünnung nicht ändert, so ergiebt sich

die Wärmekapazität der Lösung und des Wassers vor der Mischung

$$Qg + n \times 18(c_{\Delta K_1} + c_{\Delta K=0})$$

und die der Lösung nach der Mischung $Qg + 2n \times 18\, c_{\Delta K_2}$

Setzt man $c_{\Delta K_1} = c_{\Delta K=0} - \alpha\Delta K_1 + \beta\Delta K_1^2$ und $c_{\Delta K_2} = c_{\Delta K=0} - - \alpha\Delta K_2 + \beta\Delta K_2^2$ und subtrahiert die Wärmekapazität der unvermischten Komponenten von der beim Mischen entstehenden Lösung, so findet man diese Differenz:

$$\Delta Q = \alpha(2\Delta K_2 - \Delta K_1) + \beta(\Delta K_1^2 - 2\Delta K_2^2)$$

da der Erfahrung aus den Wärmeausdehnungen den Lösungen gemäss $2\Delta K_2 > \Delta K_1$ so folgt, dass beim Verdünnen nicht allzu konzentrierter Lösungen, bei denen das zweite Glied nicht grösser als das erste wird, Abnahme der Wärmekapazität eintritt.

Die Änderungen der spezifischen Wärmen von Lösungen mit der Temperatur.

Marignac[1]) hat für die Lösungen von 20 Salzen den Unterschied zwischen der Änderung ihrer Wärmekapazität und der des Wassers mit der Temperatur bestimmt. Er fand diesen Unterschied sehr gering,

[1]) Ann. chim. et phys. (5) **8**, 420 (1876).

so dass die Grösse dieser Änderung stark von den Beobachtungsfehlern beeinflusst wird. Da die drei Konzentrationen, in denen Marignac jene Salze untersuchte, zufällig solche sind, bei denen die Lösungen verschiedener Salze ungefähr gleiche Binnendrucke haben, so können wir, voraussetzend, dass die Wärmekapazität des gelösten Stoffes mit der Temperatur sich nicht ändert, jene Unterschiede als die Differenz zwischen der Änderung der Wärmekapazität des Wassers unter einer Atm. und unter ΔK Atm. äusseren Drucks betrachten. Diese sind mit Hilfe der früher mitgeteilten Formeln zu berechnen. Die von Marignac untersuchten Lösungen enthielten auf je 2 g Moleküle eines Salzes, bestehend aus einwertigen Ionen, und auf je 1 g Molekül eines Salzes, enthaltend ein zweiwertiges Ion, 200, 100 und 50 g Moleküle Wasser. In solchen Lösungen ist der Binnendruck im Mittel von dem des Wassers um 300, 600 und 1200 Atm. verschieden. Berechnet man für diese Drucke den Unterschied $c_{p=300} - c_{p=1}$, u. s. w. bei 20° und den mittleren Wert von $c_{p=300} - c_{p=1}$ u. s. w. zwischen 20° und 50°, so findet man, dass letzterer Wert grösser ist als ersterer und zwar um so viel Prozent, als in folgender Zusammenstellung unter „berechnet" notiert ist. Vergleicht man hiermit, um wie viel der von Marignac bestimmte Unterschied zwischen der mittleren Wärmekapazität des Wassers in der Lösung und des reinen Wassers zwischen 20°—50° grösser ist als derselbe bei 20°, so findet man folgende prozentischen Unterschiede.

1 oder 2 g-Mol. Salz	+ 200	100	50 g-Mol. Wasser
ΔK	300	600	1200 Atmosphären
ber.	+ 0·09 %	+ 0·13	+ 0·62 %
gef.	+ 0·11	+ 0·18	+ 0·30

Man ersieht, dass bei Berücksichtigung des erhöhten Binnendrucks in den Lösungen man für die Änderung der spezifischen Wärme der Lösungen mit der Temperatur Werte erhält, welche ihrer Grössenordnung nach mit denen, welche eine peinlichst sorgfältige Beobachtung als die wahrscheinlichsten bezeichnet, übereinstimmen.

In dieser Arbeit ist gezeigt worden, dass man, ausgehend von den Wärmeausdehnungen der Lösungen, die spezifischen Wärmen derselben mit grosser Annäherung berechnen kann, dass die unverstandene Thatsache der Wärmekapazitätsverminderung bei der Auflösung von Salzen eine Folge der Erhöhung des Binnendrucks ist, und dass der Parallelismus zwischen Wärmekapazität und Volumenänderung bei der Neutralisation und der Verdünnung seine gemeinsame Ursache in der Binnendrucksänderung bei diesen Prozessen findet.

26. Okt./7. Nov. 1895.

Die Dampfdruckformel und das Gesetz des geraden Durchmessers.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In „Nature“ (24. Oktober No. 1356, Seite 619) zeigt Herr F. G. Donnan, wie man mit Hilfe einer bestimmten Zustandsgleichung und des Gesetzes des geraden Durchmessers von Cailletet und Mathias die Dampfdruckformel ableiten kann. Er geht von der van der Waalsschen Zustandsgleichung aus. Wenn v_1, v_2 und v_3 die Wurzeln dieser Gleichung bedeuten, so hat man

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p} \tag{1}$$

$$v_1 v_2 + v_2 v_3 + v_3 v_1 = \frac{a}{p} \tag{2}$$

$$v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p} \tag{3}$$

Das Gesetz des geraden Durchmessers fordert weiter, dass die Summe der Densitäten von Flüssigkeit und Dampf (gesättigt) eine lineare Funktion der Temperatur ist. Wird diese Funktion durch $\varphi(T)$ dargestellt, so ist die vierte Gleichung

$$\frac{v_1 + v_2}{v_1 v_2} = \varphi(T). \tag{4}$$

Durch Elimination von v_1, v_2 und v_3 zwischen diesen vier Gleichungen erhält nun Donnan:

$$p = \frac{RT\{1 - b\varphi(T)\} - a\varphi(T)\{1 - b\varphi(T)\}^2}{b^2\varphi(T)}. \tag{5}$$

Die Funktion $\varphi(T)$ wird nicht aufgesucht, die Endformel also nicht abgeleitet. Ganz richtig bemerkt Herr Donnan:

„This result, however, is not of any practical use unless the equation of state does really apply with good approximation to the region of liquid and vapour.“

Die Gleichungen (1), (2), (3) und (4) sind aber nicht die einzigen, welche v_1, v_2 und v_3 genügend leisten müssen, und Donnan hätte sich

auch fragen können, wie verhält sich hier das Gesetz von Maxwell-Clausius, denn es kommt eine fünfte Gleichung hinzu:

$$\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p(v_2 - v_1). \tag{6}$$

Wir müssen daher dasselbe Resultat erhalten, gleichgültig ob wir v_1, v_2 und v_3 eliminieren aus (1), (2), (3) und (4) oder z. B. aus (1), (3), (4) und (6). (Durch Elimination von v_1, v_2 und v_3 aus Gleichungen (1), (2), (3), (4) und (6) könnte man neue Beziehungen zwischen a und b auffinden.)

Geleitet durch dieselben Gedanken wie Herr Donnan, hatte ich schon eine Dampfdruckformel gefunden, deren Gestalt der von Bertrand und Paul Gerber ähnlich ist. Ich habe erhalten

$$p = \mu \frac{(T - T_0)^\alpha}{T^\beta},$$

wo μ, α, β und T_0 Konstanten sind. T_0 ist die Temperatur, wobei der Dampfdruck verschwindet, und α und β hängen mit der kritischen Temperatur einfach zusammen, im Gegensatz zu den Formeln von Bertrand und Paul Gerber, wo die Konstanten keine einfache Bedeutung haben. Überdies haben beide Physiker bei ihren Betrachtungen neue Hypothesen eingeführt, welche wenig wahrscheinlich sind. Dass z. B. die Verdampfungswärme eine lineare Funktion der Temperatur ist, sollte niemand gegenwärtig behaupten. — Die Form von $\varphi(T)$ ist leicht zu bestimmen. Das Gesetz von Cailletet und Mathias sagt aus, dass die Summe der Densitäten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf eine lineare Funktion von T ist, also

$$\varrho_1 + \varrho_2 = A + BT \tag{7}$$

(ϱ_1 = Densität der Flüssigkeit: ϱ_2 = Densität des gesättigten Dampfes). Für die kritische Temperatur wird $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho_k$ und deshalb

$$2\varrho_k = A + BT_k. \tag{8}$$

Nennen wir die Dichte der Flüssigkeit, wobei der Dampfdruck verschwindet, ϱ_0 (und wo deshalb die Dichte des gesättigten Dampfes auch null wird), so ist

$$\varrho_0 = A + BT_0, \tag{8'}$$

wenn T_0 die Temperatur für die Verdampfungsgrenze bedeutet. Aus (7) und (8) erhalten wir:

$$2\varrho_k - \varrho_0 = B(T_k - T_0)$$

oder

$$B = \frac{2\varrho_k - \varrho_0}{T_k - T_0}$$

und (7) und (8) giebt $\varrho_1 + \varrho_2 \varrho_3 = 2\varrho_k + B(T - T_k)$, so dass die Beziehung von Cailletet und Mathias die Gleichung

$$\varrho_1 + \varrho_2 = 2\varrho_k - \frac{\varrho_0 - 2\varrho_k}{T_k - T_0}(T - T_k) \tag{9}$$

giebt. In seiner Abhandlung „Sur la densité critique et le théorème des états correspondants“ schreibt Mathias:

$$y = \varrho_k - \alpha(T - T_k)^{1)} \qquad \left\{ y = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \right\},$$

deshalb

$$\alpha = \frac{\varrho_0 - 2\varrho_k}{2(T_k - T_0)}.$$

$\frac{T}{T_k}$ durch m darstellend ist weiter $y = \varrho_k \{1 + a(1 - m)\}$, wenn

$$a = \frac{\alpha T_k}{\varrho_k},$$

also

$$a = \frac{1}{2} \frac{\frac{\varrho_0}{\varrho_k} - 2}{1 - \frac{T_0}{T_k}}, \tag{10}$$

eine Beziehung, welche später berücksichtigt werden soll.

Ich will nun zuerst zeigen, wie ich eine Dampfdruckformel aufgefunden habe für Stoffe, für die das Gesetz von Cailletet und Mathias gilt.

Wenn man in der Gleichung von van der Waals v durch $\frac{1}{\varrho}$ ersetzt, so erhält man für die drei Densitäten die Gleichung:

$$\varrho^3 - \frac{1}{b}\varrho^2 + \frac{p}{ab}\left\{b + \frac{RT}{p}\right\}\varrho - \frac{p}{ab} = 0.$$

Stellen wir die Densität des labilen Zustandes durch ϱ_3 vor, so haben wir

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = \frac{1}{b} = 3\varrho_k, \tag{11}$$

$$\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3 = \frac{p}{ab} = \frac{3p\varrho_k}{a} \tag{12}$$

und

$$\varrho_1\varrho_2 + \varrho_1\varrho_3 + \varrho_2\varrho_3 = \frac{p}{ab}\left\{b + \frac{RT}{p}\right\}. \tag{13}$$

Statt nun $\varrho_1 \varrho_2$ und ϱ_3 aus (9), (11), (12) und (13) zu eliminieren, nehme ich statt Gleichung (13) die Beziehung

$$\lambda = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2) \tag{14}$$

[1]) Mathias schreibt Δ statt ϱ_k und Θ statt T_k.

hinzu (λ = innere Verdampfungswärme). Die Beziehung erhält man durch Integration von $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ zwischen Flüssigkeits- und Dampfvolum:

$$\int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \lambda.$$

Nun ist

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = T\frac{R}{v-b} - \frac{T}{v^2}\frac{da}{dT} - \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) =$$

$$= \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\frac{1}{v^2},$$

also

$$\lambda = \left\{a - T\frac{da}{dT}\right\}\left\{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right\} = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2). \tag{15}$$

Diese Gleichung hat einen Vorteil vor Gleichung (13), denn in dieser Zeitschr. (5) **12**, 672. 1893 habe ich gezeigt, dass unabhängig von einer Zustandsgleichung $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\frac{1}{v^2}$ ist, wenn der Molekulardruck durch $\frac{a}{v^2}$ gegeben ist. Die Form des thermischen Drucks[1]) kommt also nicht in Betracht.

Weiter giebt die Clapeyron-Clausiussche Gleichung für die Verdampfung $\frac{\lambda}{u} = T\frac{dp}{dT} - p$ (u = Differenz der spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes), oder

$$\lambda = \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right) = \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_1\varrho_2}, \tag{16}$$

deshalb aus (15) und (16)

$$T\frac{dp}{dT} - p = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\varrho_1\varrho_2. \tag{17}$$

Ich gehe also aus von den vier Gleichungen

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = 3\varrho_k, \tag{11}$$

$$\varrho_1\varrho_2\varrho_3 = \frac{3p\varrho_k}{a}, \tag{12}$$

$$T\frac{dp}{dT} - p = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\varrho_1\varrho_2 \tag{14}$$

und

$$\varrho_1 + \varrho_2 = 2\varrho_k - \frac{\varrho_0 - 2\varrho_k}{T_k - T_0}(T - T_k). \tag{9}$$

[1]) Diese Zeitschr. z. B. (2) **13**, 146.

Die Funktion a in dem Ausdruck für den Molekulardruck $\frac{a}{v^2}$ ist bis jetzt unbekannt. In dieser Zeitschrift[1]) habe ich gezeigt, dass die empirische Formel $a = a_1 e^{1 - \frac{T}{T_k}}$ von van der Waals bedeutet:

das Verhältnis der isothermischen Zunahme der innern molekularen Energie und der isothermischen Zunahme der potentiellen Energie ändert sich proportional der absoluten Temperatur

und dass die empirische Formel von Clausius $a = \frac{a_1}{T}$ sagt:

die beiden Energien sind einander gleich.

Wählen wir nun erstens die einfachere Form von Clausius, so geht Gleichung (14) über in:

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{2a_1}{T}\varrho_1\varrho_2 \qquad (14')$$

und (12) in:

$$\varrho_1\varrho_2\varrho_3 = \frac{3p\varrho_k T}{2a_1}. \qquad (12')$$

Die Elimination zwischen (11) und (12) giebt:

$$\varrho_1\varrho_2 = \frac{3p\varrho_k}{a\{3\varrho_k - (\varrho_1 + \varrho_2)\}}, \qquad (18)$$

oder mit Hilfe von (17) und (9)

$$\frac{T\frac{dp}{dT} - p}{a - T\frac{da}{dT}} = \frac{3p\varrho_k}{a\left\{\varrho_k + \frac{\varrho_0 - 2\varrho_k}{T_k - T_0}(T - T_k)\right\}}$$

und $\dfrac{\frac{\varrho_0}{\varrho_k} - 2}{1 - \frac{T_0}{T_k}}$ durch f darstellend:

$$\frac{\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1}{1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dT}} = \frac{3}{1 + f\left(\frac{T}{T_k} - 1\right)} \qquad (19)$$

Durch Substitution von $1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dT} = 1 - T\left\{-\frac{a_1}{T^2}\cdot\frac{T}{a_1}\right\} = 2$

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1 = \frac{6}{1 + f\left(\frac{T}{T_k} - 1\right)}. \qquad (20)$$

[1]) Diese Zeitschr. (2) **12**, 282 (1893).

Setzt man $\frac{T}{T_k} = m$, $\frac{p}{p_k} = \varepsilon$, $\frac{\varrho_0}{\varrho_k} = l_0$ und $\frac{T_0}{T_k} = m_0$,

so wird Gleichung (20)

$$\frac{m}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dm} - 1 = \frac{6}{1 - f + fm},$$

oder
$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} - \frac{dm}{m} = \frac{6\,dm}{(1-f)m + fm^2}, \quad \text{wo } f = \frac{l_0 - 2}{1 - m_0}.$$

Durch Integration
$$\frac{\varepsilon}{m} = \left\{\frac{fm}{1 - f + fm}\right\}^{\frac{6}{1-f}} \times \mu p$$

für $m = 1$ wird $\varepsilon = 1$, also

$$1 = f^{\frac{6}{1-f}} \times \mu p \text{ oder } \mu p = \frac{1}{f^{\frac{6}{1-f}}}.$$

Die Gleichung wird deshalb:

$$\varepsilon = \frac{\{1 - f + fm\}^{\frac{6}{f-1}}}{m^{\frac{6}{f-1} - 1}} \qquad (f > 1)$$

Für $1 - f + fm = 0$ wird $\varepsilon = 0$. Daraus ergiebt sich:

$$1 - \frac{l_0 - 2}{1 - m_0} + \frac{l_0 - 2}{1 - m_0} m_0 = 0$$

oder
$$(1 - m_0)(3 - l_0) = 0, \text{ deshalb } l_0 = 3.$$

Das heisst: Die Densität der Flüssigkeit bei der Temperatur, wo der Dampfdruck verschwindet, ist das dreifache der kritischen Dichte.

Da nun $f = \frac{1}{1 - m_0}$ wird, so wird die Dampfdruckformel

$$\varepsilon = \left\{\frac{1}{1 - m_0}\right\}^{\frac{6(1-m_0)}{m_0}} \times \frac{(m - m_0)^{\frac{6(1-m_0)}{m_0}}}{m^{\frac{6(1-m_0)}{m_0} - 1}} \tag{21}$$

und die Beziehung zwischen p und T von der Gestalt

$$p = \mu \frac{(T - T_0)^\alpha}{T^\beta} \qquad \beta = \alpha - 1.$$

Sie wird:
$$p = \frac{p_k}{T_k} \frac{(T - T_0)^{6\left(\frac{T_k}{T_0} - 1\right)}}{T^{6\left(\frac{T_k}{T_0} - 7\right)}} \tag{22}$$

Die Temperatur T_0 kann man auf folgende Weise berechnen:

Durch Substitution von $f = \frac{1}{1 - \frac{T_0}{T_k}}$ in Gleichung (20) erhalten wir:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = \frac{6(T_k - T_0)}{T - T_0} \tag{23}$$

oder $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ durch α darstellend:

$$T_0 = \frac{6\,T_k - (\alpha - 1)\,T}{7 - \alpha}$$

Die Tabellen von **Zeuner** geben uns die Werte für α. Die Berechnung für Kohlensäure giebt:

t	-30°	0°	30°
T_0	$-389{\cdot}3$	$-176{\cdot}2$	$+318{\cdot}6$

Statt nun für T_0 immer den gleichen Wert zu erhalten, erhalten wir erstens negative Werte und zweitens sehr grosse Differenzen.

Für Äther:

t	0°	100°
T_0	$-65{\cdot}6$	$404{\cdot}4$

Gleichung (22) ist also **nicht** zulässig.

Wählen wir als Temperaturfunktion $a = a_1 e^{1 - \frac{T}{T_k}}$, wobei a_1 eine Konstante bedeutet, so wird $-\frac{T}{a}\frac{da}{dT} = \frac{T}{T_k}$ und deshalb

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = \left(1 + \frac{T}{T_k}\right)\frac{3}{1 + f\left(\frac{T}{T_k} - 1\right)} \tag{23}$$

Setzt man wieder:

$$\frac{T}{T_k} = m, \quad \frac{p}{p_k} = \varepsilon, \quad \frac{\varrho_0}{\varrho_k} = l_0 \quad \text{und} \quad \frac{T_0}{T_k} = m_0,$$

so erhält man $\quad \frac{m}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dm} - 1 = (1 + m)\frac{3}{1 + f(m - 1)}$

oder $\quad \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} - \frac{dm}{m} = \frac{3\,dm}{(1 - f)\,m + f m^2} + \frac{3\,dm}{1 - f + f m}.$

Durch Integration:

$$\frac{\varepsilon}{m} = \mu f^{\frac{3}{1-f}} \frac{m^{\frac{3}{1-f}}}{\{1 - f + fm\}^{\frac{3}{1-f} - \frac{3}{f}}}$$

oder, weil für $\varepsilon = 1$ m ebenfalls $= 1$ wird:

$$\varepsilon = \frac{\{1-f+fm\}^{\frac{3}{f}-\frac{3}{1-f}}}{m^{1-\frac{3}{1-f}}} \qquad \left\{\frac{3}{f}-\frac{3}{1-f} \text{ ist positiv.}\right\}$$

Für $1-f+fm=0$ wird $\varepsilon=0$, und daraus ergiebt sich wieder, wie oben, $l_0=3$. Obige Formel sagt also: Die Densität der Flüssigkeit bei verschwindendem Dampfdruck ist wieder wie oben das dreifache der kritischen Dichte.

Da $f=\frac{1}{1-m_0}$, erhalten wir:

$$\varepsilon = \left\{\frac{1}{1-m_0}\right\}^{\frac{3(1-m_0^2)}{m_0}} \times \frac{(m-m_0)^{\frac{3(1-m_0^2)}{m_0}}}{m^{1+\frac{3(1-m_0)}{m_0}}}. \tag{24}$$

Die Beziehung zwichen p und T wird:

$$p=\mu\frac{\{T-T_0\}^{3\left(\frac{T_k}{T_0}-\frac{T_0}{T_k}\right)}}{T^{\frac{3T_k-4T_0}{T_0}}}, \tag{25}$$

also wieder von der Gestalt

$$p=\mu\frac{(T-T_0)^\alpha}{T^\beta}.$$

T_0 kann berechnet werden aus Gleichung (23).

$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ durch α darstellend, erhalten wir:

$$T_0=\frac{3T_k-(\alpha-4)T}{4+3\frac{T}{T_k}-\alpha}.$$

Für Kohlensäure ergiebt sich aus den Tabellen von Zeuner:

t	$-30°$	0	30
T_0	$-36°$	$+28°$	$13{\cdot}2°$

Obgleich diese Werte nicht so viel auseinander laufen, wie die mit der Funktion von Clausius berechneten Werte, sind sie nicht genügend in Übereinstimmung. Überdies widersprechen sie folgender Betrachtung:

Die Grösse a in der Gleichung von Cailletet und Mathias

$$y=\varrho_k\{1+a(1-m)\} \qquad y=\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}$$

gestattet uns $\frac{T_0}{T_k}$ zu berechnen. Gleichung (10) giebt:

$$\frac{T_0}{T_k}=1-\frac{1}{2a}.$$

Für CO_2 hat Mathias[1]) gefunden: $a = 0{\cdot}858$, also

$$\frac{T_0}{T_k} = 1 - \frac{1}{2 \times 0{\cdot}858} = 0{\cdot}421$$

oder

$$T_0 = 0{\cdot}421 \times 304 = 128.$$

Dieser Wert ist wieder unverträglich mit den oben berechneten. Dass Bertrand Konstanten berechnet, welche der Dampfdruck durch eine Formel

$$p = \mu \frac{(T - T_0)^\alpha}{T^\beta} \qquad (\alpha = \beta)$$

gut darstellt, beweist wenig für den wissenschaftlichen Wert dieser Formel, denn es giebt so viel Formeln, welche den Dampfdruck sehr genau darstellen.

Z. B. finde ich für Kohlensäure, wenn $T_0 = 32$ gewählt wird: $\alpha = 28{\cdot}184$ und $\beta = 24{\cdot}5$ und weiter:

$$p = 9{\cdot}6042 \times 10^{-4} \frac{(T - 32)^{28.184}}{T^{24.5}}.$$

	$t = -30$	$t = 0$	$t = 30$
p (in mm) berechn.	11050	26906·6	57502
beob. (Tab. Zeuner)	11138·6	26906·6	56119·05

Für Äther erhält man für T_0 aus den Werten von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ bei 0° $T_0 = 139{\cdot}3$ und bei 100° $T_0 = 157$, während die Formel $\frac{T_0}{T_k} = 1 - \frac{1}{2a}$ von Cailletet und Mathias $T_0 = 241{\cdot}13$ giebt.

Dass weiter für Wasser die Differenzen noch bedeutender sind, ist in Übereinstimmung mit einer Bemerkung von Herrn van Laar, dass für Wasser das Gesetz von Cailletet und Mathias nicht gelten kann.

Wir sehen also: Die van der Waalssche Zustandsgleichung in der Form $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_1 e^{1 - \frac{T}{T_k}}}{v^2}$ und das Gesetz der geraden Diameter schliessen einander aus.

Es ist leicht zu zeigen, dass überdies die van der Waalssche Gleichung für T_0 Null giebt, denn wird $p = 0$, so hat man

$$\frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{a}{RT} = \frac{v^2}{v - b}.$$

Das Dampfvolum wird unendlich, also $\frac{v^2}{v - b} =$ unendlich, oder $T_0 = 0$.

Man kann dies auch wie folgt sehen: Gleichung (11) wird für $T = T_0$ (wenn also $\varrho_1 = 3\varrho_k$ wird) $\varrho_2 + \varrho_3 = 0$. Nun ist $\varrho_2 = 0$, also auch $\varrho_3 = 0$.

[1]) Sur la Densité critique et la Théorème des états correspondants.

Gleichung (13) giebt nun weiter

$$\varrho_2 \varrho_3 = 0 = \frac{p}{a} + \frac{RT}{ab} = 0 + \frac{RT}{ab} \quad \text{oder} \quad T_0 = 0.$$

(Umgekehrt hat Mathias schon gezeigt, dass für $T = 0$ die van der Waalssche Zustandsgleichung $v = \frac{1}{3} v_k$ giebt.) Die Dampfdruckformel würde also werden:

$$p = \mu \frac{T^\infty}{T^\infty}. \tag{25'}$$

Auf folgende Weise kann man nun die Formel bestimmen. In Gleichung (23) ist $f = \frac{1}{1 - \frac{T_0}{T_k}}$. Ist $T_0 = 0$, so wird $f = 1$ und Gleichung (23) wird

$$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - 1 = \left(1 + \frac{T}{T_k}\right) \frac{3 T_k}{T},$$

oder durch Integration:

$$\log p = C - \frac{3 T_k}{T} + 4 \log T,$$

$$\log \frac{p}{p_k} = 4 \log \frac{T}{T_k} + 3 \left(1 - \frac{T_k}{T}\right). \tag{26}$$

Hier kann man noch bemerken, dass in der Nähe der kritischen Temperatur, wo $\frac{T_k}{T} - 1$ klein ist, und also $\log\left(1 + \frac{T_k}{T} - 1\right)$ durch $\frac{T_k}{T} - 1$ ersetzt werden kann, die Gleichung übergeht in

$$\log \frac{p_k}{p} = 7 \left\{ \frac{T_k}{T} - 1 \right\},$$

eine Gleichung, welche van der Waals in seiner bekannten Abhandlung: „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" unabhängig von seiner Zustandsgleichung als empirische Formel giebt.

Er sagt: „Wenn ich auch im allgemeinen empirischen Formeln wenig Wert zuerkenne, habe ich doch in der Absicht, die gefundenen Gesetze noch besser mit den Beobachtungen vergleichen zu können, für die Relation $\varepsilon = \varphi(m)$ eine empirische Gleichung aufzustellen gesucht,

$$-\log \varepsilon = f \frac{1 - m}{m} \tag{27}$$

$$-\log \frac{p}{p_k} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right). \tag{27'}$$

Berechnungen lehren van der Waals, dass f mit der Temperatur ein wenig abnimmt. Benutzt man Npersche Logarithmen, so wird f bei der kritischen Temperatur ungefähr 7. Also: Die empirische Formel

(26) fällt in der Nähe der kritischen Temperatur zusammen mit der Formel, welche man durch Kombination der van der Waalsschen Gleichung $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_1 e^{1-\frac{T_k}{T}}}{v^2}$ und des Gesetzes von Cailletet und Mathias findet.

Leicht überzeugt man sich, dass Gleichung (26) nicht übereinstimmt mit einer Abnahme von f, denn sie giebt:

$$4 \log \frac{T}{T_k} + 3\left(1 - \frac{T_k}{T}\right) = f\left[1 - \frac{T_k}{T}\right] \quad \text{(Komb. von 26 und 27')}$$

also

$$f = \frac{4 \log \frac{T}{T_k} + 3\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)}{1 - \frac{T_k}{T}} = 3 + \frac{4 \log \frac{T}{T_k}}{1 - \frac{T_k}{T}} = 3 + 4\,\frac{\log \frac{T_k}{T}}{\frac{T_k}{T} - 1}$$

deshalb

$$\frac{df}{dT} = 4\,\frac{-\frac{1}{T}\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) + \frac{T_k}{T^2} \log \frac{T_k}{T}}{\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)^2}$$

Der Zähler wird:

$$4\left\{-\frac{T_k}{T^2} + \frac{1}{T} + \frac{T_k}{T^2}\left(\frac{T_k}{T} - 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)^3\right)\right\}\text{[1)]}$$

also grösser wie

$$4\left[-\frac{T_k}{T^2} + \frac{1}{T} + \frac{T_k}{T^2}\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)\right] = 4\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)^2$$

das beweist, $\frac{df}{dT}$ ist positiv, während die Berechnungen lehren, dass im allgemeinen f mit der Temperatur abnimmt; für SO_2 jedoch berechnet van der Waals bei 50° $f = 2{\cdot}98$ und bei 100° $= 3{\cdot}04$ [Briggssche Logarithmen in der Formel $\log \frac{p}{p_k} = f\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$]; also eine Zunahme.

In jedem Fall lehren obige Betrachtungen, dass die empirische Formel (27') von van der Waals dort zum Vorschein kommt, wo die Beziehungen, von denen wir ausgegangen sind, am meisten erfüllt sind. Eine Formel $-\log \frac{p}{p_k} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$ ($f =$ konst.) würde also in Übereinstimmung sein mit diesen Betrachtungen.

Dass weiter Formel (25) den Thatsachen nicht entspricht, kann nicht wundern, denn die Zustandsgleichung, von der wir ausgegangen sind, hat keine allgemeine Geltung für den flüssigen Zustand.

[1)] Diese Entwicklung setzt voraus $\frac{T_k}{T} - 1 < 1$ oder $T > \frac{1}{2} T_k$.

Die Gleichung $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\beta)^2}$ habe ich nicht betrachtet. Der Nenner v^2 in der Gleichung von van der Waals ist der Ausdruck für einen Hauptgedanken in seiner Theorie. Gegensatz zu dem Zähler, welcher für verschiedene Isothermen verschieden sein kann (die Gleichung ist eine Isothermengleichung). Lassen wir also zu Tage treten, was die van der Waalssche Zustandsgleichung leistet und was sie nicht leistet, und machen wir eine auf wissenschaftlicher Grundlage abgeleitete Gleichung nicht zu einer empirischen Formel. **Das hiesse rückwärts gehen.** Studieren wir eingehend die Hypothesen und Betrachtungen, welche van der Waals zu seiner Zustandsgleichung führten, denn eine **gehörig korrigierte**[1]**,** auf **wissenschaftliche Weise** gefundene Zustandsgleichung ist **sehr unwissenschaftlich.**

Wie Mathias bemerkt, würde die van der Waalssche Zustandsgleichung für $T=0$ $\varrho = 3\varrho_k$ ergeben.

Wenn nun das Gesetz von Cailletet und Mathias bis $T=0$ mit dem dieser Gleichung verträglich wäre, so würde man haben:

$$2\varrho_k = A + BT_k$$
$$3\varrho_k = A$$

also $A = 3\varrho_k$ und $B = -\frac{\varrho_k}{T_k}$, und die Beziehung von Cailletet und Mathias würde:

$$\varrho_1 + \varrho_2 = 3\varrho_k - \frac{\varrho_k}{T_k} T$$

oder

$$y = \varrho_k \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} m\right] \qquad \left(\frac{T}{T_k} = m, \quad y = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

Mathias schreibt $y = \varrho_k [1 + a(1-m)]$,

also

$$1 + a = \frac{3}{2} \quad \text{oder} \quad a = \frac{1}{2}.$$

Die Berechnungen ergeben Mathias

	C_6H_6	C_6H_5Fl	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J
$a =$	0·9359	0·9165	0·9557	0·9639	0·9572

	$(C_2H_5)_2O$	CH_3COOH	$SnCl_4$	CCl_4
$a =$	0·9600	0·9647	0·9945	0·9181

und wieder keine Übereinstimmung.

Dass das Gesetz der geraden Diameter und die Zustandsgleichung nicht zusammen bestehen können, erkennt man auch, wenn man zu der Formel von Herrn F. G. Donnan zurückkehrt (Gleichung 5):

---

[1]) empirisch korrigierte.

$$p = \frac{RT[1 - b\varphi(T)] - a\varphi(T)[1 - b\varphi(T)]^2}{b^2\varphi(T)},$$

denn die Substitution von

$$\varphi(T) = 2\varrho_k - \frac{\varrho_0 - 2\varrho_k}{T_k - T_0}(T - T_k) \tag{9}$$

in dieser Gleichung giebt:

$$p = 3p_k e^{1 - \frac{T}{T_k}} \left\{ \frac{24}{27} \frac{T - T_0}{3T_k - 2T_0 - T} - \frac{(T - T_0)^2}{(T_k - T_0)^2} \right\}$$

(R ist eliminiert durch die kritischen Konstanten) eine Gleichung also von ganz verschiedenem Charakter, wie Gleichung (25) auch für $T = T_0$ (in welchem Falle (25) durch (26) ersetzt werden muss).

Bei obigen Betrachtungen habe ich nur die empirischen Funktionen von Clausius und van der Waals für a betrachtet. Man könnte sich nun fragen, wie muss die Funktion a im Zähler des Ausdrucks für den Molekulardruck $\frac{a}{v^2}$ beschaffen sein, um Übereinstimmung zwischen der Zustandsgleichung und dem Gesetze von Cailletet und Mathias zu erhalten. Berechnungen haben mir ergeben, dass die Funktion sehr kompliziert wird, aber: numerisch wird sie niemals Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Mathias geben, denn ich habe oben schon gezeigt, dass der Richtungskoëffizient in der Gleichung von Mathias $y = \varrho_k[1 + a(1 - m)]$[1] $\frac{1}{2}\varrho_k$ wird, wenn das Gesetz der geraden Diameter bis $T = 0$ mit der Zustandsgleichung verbunden wird, während die Berechnungen von Mathias ganz verschiedene Werte geben.

[1] In dieser Formel ist a eine Konstante und hat mit der Funktion a in $\frac{a}{v^2}$ nichts zu schaffen.

Schiedam, 12. November 1895.

Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen.

Von

W. Nernst und **R. Abegg.**

Über die Gefrierpunktserniedrigung sehr verdünnter Lösungen haben in neuerer Zeit zwei Beobachter, Jones[1]) und Loomis[2]) eingehend gearbeitet, haben jedoch für die durch Nichtelektrolyte erzeugten Gefrierpunktserniedrigungen voneinander gänzlich verschiedene Werte erhalten.

Keinem Leser dieser beiden Abhandlungen konnte es entgehen, dass Loomis mit grosser Vorsicht, Jones jedoch mit Ausserachtlassung selbst sehr naheliegender Vorsichtsmassregeln gearbeitet hat. In der That fanden wir denn auch, dass eine sehr bedenkliche Fehlerquelle, nämlich der Einfluss der Aussentemperatur, die bei Loomis wenigstens annähernd vermieden war, die Resultate von Jones für Nichtelektrolyte gänzlich wertlos gemacht hat. Gleichzeitig zeigten wir, wie der Einfluss der Aussentemperatur in Rechnung zu setzen ist, indem eine mathematisch-physikalische Theorie der Einstellung auf den Gefrierpunkt entwickelt wurde.

Zu unserer Verwunderung sucht Herr Jones seine Zahlen aufrecht zu erhalten, indem er unsere Arbeit einer höchst absprechenden Kritik[3]) unterwirft. Wie weit er hierzu berechtigt ist, mögen folgende kurze Bemerkungen zeigen.

Gegen die erwähnte Theorie weiss Herr Jones nichts hervorzubringen, als dass (S. 286) „die Einführung eines Korrektionsgliedes, sobald es mehr als 20% beträgt, nicht dazu beitrage, sein Vertrauen zu unsern Zahlen zu vermehren“. Soll eine derartige Beweisführung ernst genommen werden, wo man doch nur mit den Elementen der messenden Physik vertraut zu sein braucht, um zu wissen, dass man trotz grosser Korrektionsglieder exakt arbeiten kann, wenn man sie nur richtig berechnet? So lange Herr Jones uns hier keinen Fehler nachweist, muss er seine eigenen Resultate verwerfen. — Bezüglich desselben Punktes bemerkt Herr Jones (S. 284): „Das Korrektionsglied, das zur

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 529 und **12**, 623 (1893).

[2]) Wied. Ann **51**, 500 (1894).

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 283 (1895).

Vermeidung der durch Rühren veranlassten Irrtümer eingeführt ist, scheint mir die Annahme einzuschliessen, dass K für Lösungen wie für Wasser gleich ist, was willkürlich und unzulässig ist." Offenbar hat Herr Jones unsere Theorie nicht richtig verstanden, denn wir haben keineswegs „die Lösungsgeschwindigkeit K des festen Lösungsmittels" für Lösungen und für Wasser gleich angenommen, sondern die grosse Verschiedenheit dieser Grösse für Wasser und Lösungen betont und in Rechnung gesetzt.

Wir hatten selbst hervorgehoben, dass uns nur ein Thermometer zur Verfügung stand, das Hunderstel-Grade direkt, die Tausendstel nur zu schätzen erlaubte, so dass unsere gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen schon aus diesem Grunde nur bis auf 1—2 Tausendstel Grade genau sein können (die Zahlen des Herrn Jones, der die Zehntausendstel ablas, sind, wie wir gezeigt haben, sogar um Hundertstel Grade unzuverlässig). Herr Jones bemerkt nun, dass „unerfindlicher Weise" unsere beiden Serien für Chlornatrium (bei sehr verdünnten Lösungen) um 5% variieren; er hat übersehen, dass in Wirklichkeit solche Differenzen sich auf sehr verdünnte Lösungen beschränken und deshalb innerhalb der von uns angegebenen Beobachtungsfehler liegen. Dass man demgemäss aus unseren Zahlen keine Schlüsse ziehen kann, die eine grössere Genauigkeit voraussetzen, ist doch gewiss selbstverständlich für jeden, der die Elemente der Fehlerrechnung kennt; Herr Jones schliesst demungeachtet aus unseren Zahlen für Äthylalkohol auf ein Ansteigen der Molekulardepression, das weit innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Dass wir mit für den vorliegenden Zweck hinreichend reinen Präparaten gearbeitet haben, d. h. mit Präparaten, deren etwaige Verunreinigungen für unsere Zwecke absolut belanglos sind, haben wir allerdings nicht besonders erwähnt; weiss doch jeder, dass Chlornatrium, Äthylalkohol und Rohrzucker leicht verhältnismässig rein zu erhaltende Präparate sind. Bezeichnend für Herrn Jones ist es nur, wenn er dies (S. 286) in Zweifel zu ziehen sucht.

Auf jede Kritik der wenigen neuen von Herrn Jones angestellten Versuche verzichten wir, teils weil uns an nichts weniger liegt, als mit Herrn Jones weiter zu polemisieren, teils weil die in unserer früheren Abhandlung geübte Kritik hier nur Wort für Wort zu übertragen wäre[1]). Übrigens gesteht ja Herr Jones den Einfluss der Aussentemperatur

[1]) Z. B. erklärt Herr Jones den Einfluss seines „sanften Rührens" nach seinem Gefühl für unmerklich, anstatt ihn zahlenmässig festzustellen. Der unveränderte Thermometerstand beweist nichts für seine Behauptung, wie unsere Theorie und Versuche zeigen.

(S. 289) und damit das Vorhandensein einer von ihm früher gänzlich ausser acht gelassenen groben Fehlerquelle zu.

Zum Schluss noch eine rein persönliche Bemerkung; Herr Jones spricht (S. 287) von unserem „gänzlichen Mangel an Höflichkeit", und die Redaktion dieser Zeitschrift hat es für richtig befunden, diesen Ausdruck passieren zu lassen. Dass Herr Jones für diese Behauptung keinen Beweis anführt, dürfte nach dem obigen niemand wundern. Um aber auch hier jeden sein Urteil sich selber bilden zu lassen, möge die Stelle unserer Arbeit folgen, woselbst wir uns mit andern Autoren beschäftigen und worauf sich demgemäss allein der schwere Vorwurf des Herrn Jones beziehen kann:

„Es ist nicht ohne Interesse, die älteren Zahlen auf die Fehlerquellen zu prüfen, durch die sie teilweise so erheblich entstellt sind: es fanden z. B. für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (berechnet nach Raoult) von verdünnten (etwa 1 %igen) Rohrzuckerlösungen:

Arrhenius[1])	Raoult[2])	Jones	Loomis
2·02	2.07	2·18	1·81

wir finden, wie bemerkt, 1·86 (unkorrigiert 1·6 bis 2·1). Arrhenius arbeitete mit dem gewöhnlichen Beckmannschen Apparat und mit recht energischer Kältemischung; dies erklärt, dass seine Zahl beträchtlich zu gross ist. Raoult giebt ausführlichere Angaben, aus denen zu schliessen, dass er das Kühlbad etwa 3° unterhalb des Erstarrungspunktes der Lösung hielt; dieser Forscher scheint die wesentliche Bedeutung des Kühlbades wohl beachtet zu haben; denn er sagt (l. c. S. 344): „Ist der Einfluss des Kühlbades auf die Temperatur der Flüssigkeit im Augenblick des Erstarrens nicht gleich null, so ist er doch bei den zu vergleichenden Versuchen derselbe und verschwindet aus den Differenzen, so dass die Erniedrigungen des Erstarrungspunktes davon nicht beeinflusst werden."

„Die Voraussetzung, die Raoult hier macht, ist mit der Annahme identisch, dass K für reines Wasser und für Lösungen gleiche Werte besitzt, was jedoch gerade für Rohrzucker nach unseren Erfahrungen entschieden nicht zutrifft. Seine Werte mussten so ebenfalls beträchtlich zu hoch ausfallen. Noch bedeutend fehlerhafter sind die Werte von Jones, der eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, also eine ungemein starke Kühlung, verwandte. Hätte Jones nur ein einziges Mal bei Rohrzucker eine andere Kältemischung oder selbst nur ein Gefrierge-

[1]) Berl. Ber. 24, 2255 (1891).
[2]) Diese Zeitschr. 9, 343 (1892).

fäss von anderen Dimensionen angewendet, so würde er bei der grossen Genauigkeit, mit der er seine scheinbaren Gefrierpunkte ablas, wohl auf den Einfluss dieser Faktoren aufmerksam geworden und von der Veröffentlichung seiner wesentlich zufälligen Zahlen abgehalten worden sein"[1]). „Mit Vorsicht hat zweifellos Loomis gearbeitet . . . ."

Gewiss mag man sich wundern, dass wir uns so ausführlich mit der nun wohl hinreichend gekennzeichneten Arbeit des Herrn Jones beschäftigt haben; allein man wird uns hoffentlich zugestehen, dass wir so lange auf Fortsetzung einer Polemik verzichten dürfen, bis Herr Jones sachlich wie persönlich vorsichtiger zu sein gelernt hat.

---

[1]) „Da die an den Jonesschen Zahlen anzubringenden Korrektionen sich auf die Grössenordnung von 0·01° belaufen, so ist es nötig, wenn man die Genauigkeit auf 0·0001° bei gleicher Aussentemperatur und Rührgeschwindigkeit nur mittels Anwendung eines grösseren Flüssigkeitsvolums steigern will, die Grösse von k [vgl. Gleichung (3) und (7)] auf ihren hundertsten Teil zu reduzieren, also die linearen Dimensionen des Gefriergefässes $\left(\frac{\text{Volum}}{\text{Oberfläche}}\right.$, vergl. S. 683$\left.\right)$ zu verhundertfachen. Die angestrebte Genauigkeit würde Jones also ceteris paribus durch Anwendung eines Gefässes nicht von 1 Liter, sondern von der Grössenordnung einer Million Liter erreicht haben!"

Ueber die Formel von van't Hoff für das Verdünnungsgesetz bei Salzen.

Von

F. Kohlrausch.

Herr van't Hoff hat, ausgehend von einer Betrachtung des Herrn Rudolphi, eine Formel vorgeschlagen, durch welche aus dem Leitvermögen wässeriger Lösungen nach der Dissociationstheorie der Zustand in der Lösung gegeben wird als

$$\frac{C_j^3}{C_s^2} = \text{konst.},$$

wo C_j und C_s die Konzentrationen der Ionen und des unzersetzten Salzes bedeuten [1]).

Es soll hier nicht in die Frage eingetreten werden, wie weit man aus dem Leitvermögen konzentrierterer Lösungen in der gebräuchlichen Weise auf die Dissociation zu schliessen berechtigt ist. Die Formel lässt ja auch gerade bei mehreren einfachen und best untersuchten Körpern, auf das Leitvermögen angewandt, beträchtliche Abweichungen gegen die Wirklichkeit übrig.

Die Formel selbst aber, welche in der obigen Gestalt etwas unvermittelt auftritt, lässt sich in eine sehr übersichtliche Gestalt bringen, wenn man sie schreibt:

$$\frac{C_j}{C_s} = \frac{\text{Konst.}}{C_s^{1/3}}.$$

Indem man weiter beachtet, dass $C^{1/3}$ die lineare Dichtigkeit der Moleküle oder $C^{-1/3}$ den mittleren Abstand derselben r darstellt, erhält man

$$\frac{C_j}{C_s} = \text{Konst. } r_s.$$

Dies wäre zweifellos eine überraschend einfache Beziehung.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 301 (1895).

Charlottenburg, Nov. 1895.

Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn J. J. van Laar.

Von

W. Nernst.

Herr van Laar theilt S. 263 dieser Zeitschrift mit, ich hätte „stillschweigend während der Integration den variablen Dampfdruck und das variable Temperaturintervall τ^2 als konstant angesehen"!

Dies ist unrichtig; ich habe an der citierten Stelle (diese Zeitschr. 8, 128), wo es sich um die Einführung des Dampfdrucks P_0 als Temperaturfunktion handelte,

$$P_0 = B + at$$

gesetzt, d. h. ich habe angenommen, dass sich innerhalb des sehr kleinen Temperaturintervalls t der Dampfdruck linear ändert, bekanntlich eine bei vielen thermodynamischen Rechnungen gemachte und absolut statthafte Annahme. Integriert habe ich an der betreffenden Stelle überhaupt nicht, es ist mir also vollkommen unverständlich, wie Herr van Laar behaupten kann, ich hätte falsch oder ungenau integriert.

Ob die neue Formel des Herrn van Laar, die übrigens von der meinigen älteren nur wenig verschieden ist und auf sehr verdünnte Lösungen angewandt mit der meinigen zusammenfällt, wirklich genauer ist, als die meinige, möchte ich dahingestellt sein lassen, weil ich aus leicht begreiflichen Gründen (man lese die Abhandlung Herrn van Laars) auf eine Auseinandersetzung verzichte.

Auf die weiteren S. 258 und S. 259 gegen mich gerichteten Bemerkungen bin ich leider nicht im stande einzugehen, weil es mir nicht verständlich geworden ist, worauf sie sich beziehen sollen.

Was Herr van Laar mit seiner Abhandlung überhaupt bezweckt, ist mir nicht ganz klar geworden; er reproduziert mit, wie es scheint, ganz unwesentlichen Abänderungen zunächst die Sätze von Arrhenius über die Theorie der isohydrischen Lösungen, ferner meine Sätze über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen (hier ohne auch nur zu erwähnen, dass es sich um längst bekannte und experimentell sehr

gründlich, besonders von A. A. Noyes, aber auch von vielen anderen erforschte Gesetze handelt!), ferner meine Sätze über die Dampfspannung von Lösungen flüchtiger Stoffe, wobei er trotz seiner polemischen Bemerkungen im wesentlichen meine Formeln wiederfindet, jedoch auch hier nirgends erwähnt, dass ich diese Theorie zuerst aufgestellt und, wie ich glaube, auch exakt experimentell begründet habe.

Wie schwer Herr van Laar mir sachliches Eingehen auf seine Ausführungen macht, dafür noch folgendes Beispiel. Er bemerkt gelegentlich[1]), „dass die Gleichungen, welche Arrhenius zur Berechnung der hydrolytischen Versuche benutzte, im Grunde ganz identisch sind mit den von Nernst hergeleiteten Gleichungen . . . . sie unterscheiden sich von den ursprünglichen ganz genauen Gleichungen von Arrhenius nur dadurch, dass sie unbequemer zum praktischen Gebrauch sind, weil sie unbestimmbare Grössen enthalten". Abgesehen davon, dass ich infolge Fehlens jeglichen Citats gar nicht sicher weiss, welche von meinen Gleichungen Herr van Laar eigentlich im Sinne hat, verstehe ich nicht, wie von „im Grunde identischen Gleichungen" die einen unbestimmbare Grössen enthalten sollen, die anderen nicht.

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 752.

Ueber die galvanische Polarisation.

Von

C. Fromme.

Im § 4 des ersten Abschnitts seiner Studien über die kathodische Polarisation (diese Ztschr. **15**, 284. 1894) sagt Herr Jan Roszkowsky: „Die Untersuchungen von Herrn Fromme über die Abhängigkeit der galvanischen Polarisation von der Grösse der Elektroden[1]) beziehen sich auf Platin-, Palladium- und Gold-Elektroden — die galvanische Polarisation wurde nach der Fuchsschen Methode gemessen.“ Ich bemerke hierzu berichtigend: 1. dass diese Untersuchungen nur mit Platin-Elektroden angestellt sind; 2. dass nicht die Fuchssche, sondern die Ohmsche Methode benutzt wurde.

Es liegt hier offenbar eine Verwechslung vor mit anderen Arbeiten von mir aus den Jahren 1886/87, in welchen ausser Platin- auch Gold- und Palladium-Elektroden konstanter Grösse, auf die eine kleine polarisierende Kraft wirkte, nach der Fuchsschen Methode untersucht wurden.

[1]) Wied. Ann. **33**, 80 (1888); **38**, 362 (1889); **39**, 187 (1890).

Giessen, November 1895.

Referate.

25. Über Gesetzmässigkeiten in den Spektren fester Körper und über eine neue Bestimmung der Sonnentemperatur von F. Paschen (Göttinger Nachrichten 1895, Heft 3, 11 S.). Zwischen der Temperatur und der Art und Intensität der ausgestrahlten Energie besteht eine Grenzbeziehung, welche von Kirchhoff als die Strahlung eines absolut schwarzen Körpers bezeichnet worden ist, und deren Form trotz ihrer Wichtigkeit noch nicht bekannt ist. Der Verf. hat, um zunächst einen möglichst schwarzen Körper ausfindig zu machen, verschiedene Strahlungskurven untersucht, nämlich die von blankem Platin, glänzender Kohle, Kupferoxyd, Eisenoxyd und berusstem Platin; die drei letzteren nähern sich am meisten dem absolut schwarzen Körper.

An allgemeinen Gesetzen stellt der Verf. zunächst das auf, dass in der Nähe des Maximums der spektralen Energiekurve die Beziehung gilt:

$$\lambda_1 \times \lambda_2 = \lambda_m^2,$$

wo λ_1 und λ_2 zwei Wellenlängen gleicher Intensität, die zwischen sich das Maximum λ_m haben, bedeuten.

Ferner ist λ_m mit grosser Annäherung umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Oder es wächst mit anderen Worten die Schwingungszahl der hauptsächlich ausgesendeten Energiewellen proportional der absoluten Temperatur. Diese beiden Gesetze lassen sich, wie der Verf. bemerkt, als Folgerungen aus einer von Kövesligethy (Grundz. einer theoret. Spektralanalyse, Halle 1890) entwickelten Theorie ableiten.

Zahlenmässig ergiebt sich der letzte Satz in der Formel $\lambda_m T = 2700$, wo λ_m in Mikron zu messen ist; aus der von Langley bestimmten Lage des Energiemaximums im Sonnenspektrum bei 0.5 ergiebt sich als Sonnentemperatur 5400°, falls die Sonne „aus Temperaturgründen" leuchtet. Die Zahl trifft mit anderen neueren Bestimmungen ziemlich gut zusammen. *W. O.*

---

26. Über eine neue Anwendung des Prinzips der Löslichkeitserniedrigung zur Molekulargewichtsbestimmung von St. Tolloczko (Ber. **28**, 804—809. 1895). Das Verfahren besteht darin, dass man Äther mit Wasser in einem Kölbchen mit schmalem geteiltem Halse so ins Gleichgewicht bringt, dass die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten in die Teilung fällt. Wird nun ein Stoff zugesetzt, der sich zwar im Äther, nicht aber im Wasser löst, so vermindert sich die Löslichkeit des Äthers, und die Teilungsstelle verschiebt sich. Um in dem vollständig gefüllten Kölbchen das Umrühren zur Herstellung des Gleichgewichts zu bewerkstelligen, ist ein wenig Quecksilber darin enthalten. Kennt man das Volum des Kölbchens und das der Teilung, so kann man nach bekannten Formeln die „Konstante" des Apparates voraus berechnen: anderenfalls wird sie, wie gebräuchlich, durch Versuche mit bekannten Stoffen ermittelt. Die (mit Äther gesättigte)

Wassermenge braucht nur annähernd die gleiche zu sein; der Äther muss genau gemessen werden, da die Verschiebung seiner Menge umgekehrt proportional ist. Die Temperatur hat einen sehr grossen Einfluss, 4 mm für jeden Grad bei dem benutzten Apparat; die Verschiebung durch die Auflösung des fremden Stoffes betrug durchschnittlich eben so viel. Daher ist die Erhaltung einer konstanten Temperatur sehr wichtig, und die vom Verf. angegebene Fehlergrenze 0.1 Grad viel zu weit für einigermassen brauchbare Bestimmungen.

Der Verf. teilt eine Anzahl Versuche mit, welche die vorausgesehenen Beziehungen bestätigen, und spricht sich sehr sanguinisch über die Einführung des Verfahrens in die Praxis aus. Der Ref. möchte zweifeln, ob sich gegenüber den vorhandenen vortrefflichen Methoden die Hoffnungen des Verf. erfüllen werden.

W. O.

---

27. **Über das Hydrat der Salpetersäure $HNO_3.7H_2O$ und Bemerkungen über Reaktionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen** von v. H. Veley (Ber. **28**, 928—931. 1895). Der Verfasser macht aufmerksam, dass Salpetersäure von ungefähr 33 Prozent eine Anzahl auffallender Eigenschaften habe; so fällt das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit hierhin, die Kurve der magnetischen Drehung ändert an dieser Stelle ihren Charakter, und an dieser Stelle beginnt die oxydierende Wirkung auf die Metalle Kupfer, Wismut, Silber, die bei verdünnterer Säure nicht eintritt, wenn die Bildung von salpetriger Säure durch geeignete Zusätze hintangehalten wird. Indessen macht der Verf. hier selbst die Einschränkung, dass dies für Silber nicht zutrifft. Ferner ist nur bis 30 oder 32 Prozent die Reaktion zwischen Salpetersäure und Stickoxyd umkehrbar (Proc. Roy. Soc. **52**, 42. 1892).

Weiter macht der Verf. auf Versuche von Behrend und seinen Schülern aufmerksam (Lieb. Ann. **277**, 310 und **283**, 209), nach welchen die Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton durch die Gegenwart salpetriger Säure hervorgerufen wird, und ohne diese ausbleibt. Auch andere Vorgänge scheinen ähnliches zu zeigen, und der Verf. hebt das Interesse hervor, das solchen Erscheinungen anhaftet.

Der Ref. möchte hierzu bemerken, dass die fraglichen Erscheinungen mit der salpetrigen Säure nicht ganz vollständig vom Verf. beobachtet worden sind. Wie aus einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit hervorgehen wird, ist die salpetrige Säure der Salpetersäure gegenüber ein ausserordentlich kräftiger Oxydations-Katalysator; bei welcher Konzentration die Salpetersäure anfängt, unter Zersetzung oxydierend zu wirken, ist in weiten Grenzen eine Funktion des Gehaltes an salpetriger Säure. *W. O.*

---

28. **Über die Dauer des elektrischen Schattens bei festen und flüssigen Isolatoren** von G. Quincke (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 525—531. 1895). Eine mit Seidenzeug bedeckte plattenförmige Elektrode einer Holtzschen Maschine gegenüber einer Spitze bedeckt sich mit Glimmlicht, welches im Schatten eines Leiters oder Isolators, den man dazwischen bringt, verschwindet. Beim abgeleiteten Leiter ist der Schatten dauernd; bei Isolatoren verschwindet er nach einiger Zeit, und diese Zeit hat der Verf. gemessen, indem er bestimmte, welche Zeit zwischen dem ersten Verschwinden des Schattens und dem zweiten, nachdem der Isolator um 180° gedreht worden war, verfloss. Die Dauer zeigt sich roh der Dielektrizitäts-

konstante proportional, aber mit erheblichen Ausnahmen. Sehr auffallend verhielt sich Quecksilber, welches einen lange dauernden Schatten gab, da nur ein kurzer erwartet wurde.

Der Verf. führt aus, wie die beobachteten Unregelmässigkeiten von geringen Verunreinigungen der Flüssigkeiten herrühren könnten; ein Mittel, dies zu prüfen, ist allerdings kaum vorhanden. *W. O.*

---

29. Theorie der Fernrohre mit kontinuierlich variabler Vergrösserung von A. C. Biese (Berlin, Selbstverlag. 1895. 29 S.). Über das Prinzip der Fernrohre mit stetig veränderlicher Vergrösserung ist nach einer früheren Mittheilung des Verf. (**16,** 572) bereits berichtet worden. Die vorliegende Abhandlung enthält eine Erweiterung der Theorie solcher Instrumente. *W. O.*

---

30. Über den Einfluss der Schwere auf die kritischen Erscheinungen bei einfachen Stoffen und Gemengen von J. P. Kuenen (Comm. Laboratorium Physik. Leiden, No. 17. 19 S. 1895). Wie Gouy bemerkt hat, ist wegen der sehr grossen Zusammendrückbarkeit der Stoffe in nächster Nähe der kritischen Temperatur die Schwere von merklichem Einflusse auf die kritischen Erscheinungen, und es muss insbesondere die Dichte stetig von oben nach unten zunehmen.

Durch eine Betrachtung der Vorgänge beim Passieren der kritischen Temperatur in dem Falle, wo das Volum der Substanz von dem kritischen nicht sehr verschieden ist, ergiebt sich, dass abwärts genau bei der kritischen Temperatur an der Stelle Verflüssigung eintreten wird, an welcher gerade die kritische Dichte herrscht, und dass aufwärts bei der kritischen Temperatur der Meniskus verschwinden wird. (Es sind dies ganz analoge Erscheinungen, wie sie bei der vom Ref. angegebenen Methode zur Messung des kritischen Druckes auftreten: **11,** 577, Ref.) Die übliche Methode zur Messung der kritischen Temperatur ist also berechtigt.

Verwickelter gestalten sich die Betrachtungen in dem Falle der Gemische; der Verf. führt sie auf Grund der Theorie von van der Waals (**5,** 133) an der ψ-Fläche durch. Die Ergebnisse lassen sich nicht mit kurzen Worten wiedergeben und müssen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

---

31. Über ein Thermometer mit unveränderlichem Nullpunkt von L. Marchis (Journ. de Phys. **4,** 217—219. 1895). Die Unveränderlichkeit des Nullpunktes ist dadurch erzielt, dass das Thermometergefäss statt aus Glas, aus Platin hergestellt worden ist. Der Verf. beschreibt, wie er die mannigfaltigen Schwierigkeiten dieser Konstruktion überwunden hat, und giebt einige Versuche, welche eine Beständigkeit des Nullpunktes auf 0.001° erkennen lassen, nachdem das Instrument inzwischen schnelle Änderungen zwischen Null und 100° erfahren hatte. *W. O.*

---

32. Der vermeintliche Einfluss der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze von E. Cohen (Eders Jahrb. d. Photographie, 1895). Es war von Gaedicke (Phot. Korresp. 1894) behauptet worden, dass beim Mischen von

gelatinehaltigen Lösungen von Bromkalium und Silbernitrat die doppelte Zersetzung unvollständig bliebe, indem freies Silbernitrat und Chlorkalium neben einander verbleiben. Der Verf. zeigt aus der Messung der Leitfähigkeit des Gemisches, dass das enthaltene Silberbromid, wenn es auch in fast unsichtbarer (kolloider) Gestalt vorhanden ist, sich doch nicht in gelöstem Zustande befindet, da es an der Leitung nicht teilnimmt; die Lösung zeigt nur die dem gebildeten Kaliumnitrat zukommende Leitung, und die Zersetzung ist vollständig. *W. O.*

---

33. **Über die verdünnten Lösungen und den osmotischen Druck** von E. Bouty (Journ. de Phys. **4**, 154—162. 1895). Der kleine Aufsatz enthält eine kurze und klare Ableitung der Gesetze des osmotischen Druckes. Bringt dieselbe auch den Lesern der Zeitschrift nichts neues, so wird sie um so verdienstlicher den Lesern des Journ. de Phys. gegenüber sein, denn sie macht diese mit einem der wichtigsten Begriffe der neueren Wissenschaft bekannt, vor dessen Anwendung die Landsleute des Verfassers bisher grösstenteils eine unbegreifliche Scheu gezeigt haben.

Eine Bemerkung ist von Interesse. Nach Erwähnung der kinetischen Hypothese für Gase bemerkt der Verf.: Der osmotische Druck sei „augenscheinlich" (visiblement) das Ergebnis einer Anziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoffe. Es wäre von Interesse, wenn der Verf. aus den osmotischen Gesetzen die Konsequenzen bezüglich des Betrages dieser „augenscheinlichen" Kräfte bei verschiedenen Stoffen ziehen wollte. *W. O.*

---

34. **Über die Farbenverhältnisse der Atome, Ionen und Molekeln** von Carey Lea (Sillim. Amer. Journ. of Science, **49**, 357—374. 1895). Der Verf. bemerkt eingangs, dass er in seinen Betrachtungen von der Arrheniusschen Theorie der elektrolytischen Dissociation ausgehe, dass aber seine Ergebnisse von der Annahme dieser Theorie unabhängig seien. Als wesentlichsten Ausgangspunkt nimmt er die Thatsache, dass Umwandlungen in dem chemischen Zustande der salzartigen Stoffe die Farbe unverändert lassen; so ändert sich beispielsweise die Farbe einer Kupfersulfatlösung bei starker Verdünnung nicht messbar, während doch die Zahl der Kupferionen sich fast verdoppelt. Dieser Umstand beweist, dass der Übergang in den Ionenzustand die Farbe nicht ändert. Während sich hiergegen nichts sagen lässt, sind andere vom Verfasser angeführte Beispiele weit weniger überzeugend; so bemerkt er, dass sublimiertes Chromchlorid gleichfalls die blassviolette Farbe der Chromsalze zeige: ein Vergleich, den wohl die wenigsten zutreffend finden werden. Auch giebt er Ausnahmen zu, die nach jeder Theorie schwer zu erklären wären: so seien Lösungen von Chromochlorid blau, solche von Chromoacetat rot: welche von beiden Farben gehört dem Ion zu? (Nach der Meinung des Ref. dürfte die eine Farbe die des Ions, die andere die des nichtdissociierten Salzes sein.)

Als Kriterien für die Farbe der Ionen benutzt der Verf. folgende Regeln.

Giebt ein Elektrolyt eine farblose verdünnte wässerige Lösung, so sind beide Ionen farblos. Es ist z. B. eine Lösung von Natriumsulfid farblos, also auch das Schwefelion; da nun die Lösung der Polysulfide gelb ist, so müsse der Schwefel darin in einem „besonderen molekularen Zustande" sein. (Richtiger wäre es wohl

zu sagen, dass die Ionen S^n gelb sind, denn die gelbe Farbe ist allen gelösten Polysulfiden eigen.)

Giebt ein Elektrolyt eine gefärbte Lösung, so muss zunächst das Anion betrachtet werden; ist dies elementar, so kommt die Farbe dem Kation zu. Denn es giebt kein elementares (nicht zusammengesetztes) Anion, welches farbig wäre. Ebenso sind viele zusammengesetzte Anionen farblos.

Bei der Betrachtung der Elemente nach der Reihe der Atomgewichte zeigt sich, dass die Fähigkeit, farbige Verbindungen zu geben, sich gruppenweise verteilt, so dass immer auf eine grössere Zahl von farblosen Elementen eine Gruppe von farbigen folgt. Atomgewichte bis 47 ergeben Farblosigkeit; von $Ti = 48$ bis $Cu = 63{\cdot}4$ folgen 8 farbige, dann von $Zn = 64{\cdot}9$ bis $Y = 92{\cdot}5$ 9 farblose, von $Nb = 94$ bis $Ag = 107{\cdot}7$ (?) 6 farbige, dann wieder 9 farblose und 10 farbige Elemente bis zum Golde; die übrigen sechs Elemente sind abwechselnd farblos und farbig.

Eine Schwierigkeit entsteht dadurch, dass einige Metalle sowohl farbige wie farblose Ionen bilden können; solche sind den farbigen zugerechnet worden.

Der Verf. spricht nun das „Farbgesetz“ folgendermassen aus:

„Kein Element, welches bei allen Valenzen farbige Ionen hat, kann zu derselben natürlichen Gruppe mit einem Elemente gehören, welches nur farblose Ionen besitzt. Dies Gesetz ist streng und grundlegend, streng, weil es keine Ausnahme hat; grundlegend, weil es die Elemente in zwei Reihen mit ausgeprägten Unterschieden teilt.“

Auf Grund dieses Farbgesetzes nimmt nun der Verfasser eine Neuanordnung der Elemente im periodischen System vor. Auch er ist überzeugt, dass es in seiner jetzigen Gestalt in hohem Grade verbesserungsbedürftig ist, und er versucht die Verbesserung in solcher Art, dass er die farblosen Elemente von den farbigen streng scheidet. Erstere ordnen sich nach der Grösse ihrer Atomgewichte in sechs Kolumnen, von denen jede in neun Glieder (z. T. unbekannte) zerfällt. Die Übergangselemente, die sich durch die Bildung von teils farblosen, teils farbigen Ionen kennzeichnen, liegen alle zwischen dem vierten und fünften Gliede der Kolumnen.

Ähnlich lassen sich die weniger zahlreichen farbigen Elemente ordnen, welche alle als Kationen funktionieren. Auch diesen lassen sich die Übergangselemente natürlich anschliessen.

Nur ein Metall, Zirkonium, leistet dieser Klassifikation Widerstand, und der Verf. vermutet deshalb, dass es einen noch unbekannten Oxydationsgrad hat, in welchem es ein farbiges Ion bildet.

Der Verf. fasst schliesslich alle diese Beziehungen in eine vollständige Tafel der Elemente zusammen und erörtert die allgemeinen Verhältnisse derselben. Ein ausführlicher Bericht hierüber würde uns zu weit führen.

So anregend die Betrachtung der Verhältnisse von diesem Gesichtspunkte ist, so muss doch hier wie in ähnlichen Fällen betont werden, dass die Unterscheidung farbiger und farbloser Elemente willkürlich, weil von den zufälligen Eigenschaften des menschlichen Auges abhängig ist. Sie müsste durch eine verallgemeinerte Untersuchung ersetzt werden, bei welcher etwa nach Stoffen mit ausgeprägten Absorptionsstreifen in irgend einem Gebiete der Wellenlängen, und nach Stoffen ohne solche gefragt wird. *W. O.*

35. Über einige Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und latenter Verdampfungswärme von C. E. Linebarger (Sill. Amer. Journ. of Science, **49**, 380—396. 1895). Es wird zunächst eine geschichtliche Zusammenstellung der älteren Arbeiten über latente Verdampfungswärme gegeben, aus welcher hervorzuheben ist, dass das gewöhnlich Trouton zugeschriebene Gesetz von der Proportionalität zwischen molekularer Verdampfungswärme und absoluter Temperatur schon acht Jahre vorher von R. Pictet ausgesprochen worden ist; leider giebt der Verf. nur die Jahreszahl 1876, nicht aber den Ort der Veröffentlichung an.

Ferner bemerkt der Verf., dass die gleiche Beziehung von van der Waals angegeben wäre. Indessen ist dies ein Irrtum, denn der fragliche Ausdruck (Kontinuität, S. 137) enthält nicht die Siedetemperatur, sondern die kritische und besagt daher etwas ganz anderes, als der Satz von Pictet oder Trouton. Weiter erwähnt der Verf. einige andere Arbeiten von Bouty und Le Chatelier und beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen deren Formeln und dem fraglichen Satze.

Weiter werden Zusammenstellungen der bisher beobachteten Verdampfungswärmen, etwa 100 an der Zahl, gegeben, aus denen die Konstante des Gesetzes berechnet wird. Trotz einzelner bedeutender Abweichungen ergiebt sich eine gute Übereinstimmung; von den Abweichungen lassen sich einige auf abnorme Dampfschichten, andere auf Versuchsfehler und zweifelhafte Reinheit der Präparate zurückführen.

Schliesslich wird die (nicht neue) Bemerkung gemacht, dass man sich dieser Beziehung bedienen kann, um die Veränderlichkeit des Siedepunktes mit dem Drucke zu bestimmen, beispielsweise zur Reduktion des Siedepunkts auf Normaldruck. *W. O.*

---

36. Über die Löslichkeit des Kohlenoxydgases in Hämoglobinlösungen von G. Hüfner (Archiv f. Anat. und Physiol. 1895, 209—212). Da eine Messungsreihe, die unter der Voraussetzung berechnet war, dass sich die Absorption des Kohlenoxyds in Hämoglobinlösungen aus einem konstanten und einem dem Druck proportionalen Gliede zusammensetze, bei der Berechnung zu widersprechenden Ergebnissen führte (warum, wurde nicht festgestellt), so verwandelte der Verf. durch Einleiten von Stickoxyd die Substanz in Methämoglobin, welches auf Kohlenoxyd keine Wirkung hat. Es ergab sich, dass die Absorption 10—15 Prozent geringer war, als in reinem Wasser. *W. O.*

---

37. Versuche über die Dissociation der Kohlenoxydverbindung des Blutfarbstoffes; nebst einigen Bemerkungen über Ursache und Dauer der Giftwirkung der Alkaloïde von G. Hüfner (Archiv f. Anat. und Physiol. 1895, 213 bis 224). Nach dem Gesetze der Massenwirkung lässt sich die Beziehung berechnen, welche zwischen dem Drucke des Kohlenoxydes und den Mengenverhältnissen des Kohlenoxydhämoglobins und des nicht mit Kohlenoxyd verbundenen Anteils bestehen muss, denn die Konzentration der Verbindung muss proportional dem Produkt der Konzentrationen der beiden Bestandteile sein. (Dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass die beiden Bestandteile in äquimolekularen Verhältnissen zusammentreten; ist dies nicht der Fall, so kommen die Molekularkoëffizienten als Exponenten der Konzentrationen dazu. Ref.) Die Konzentrationen der

beiden Farbstoffe wurden photometrisch gemessen, der Partialdruck des Kohlenoxyds durch Gasanalyse bestimmt.

Es ergab sich, dass die Gleichgewichtskonstante etwa 33mal kleiner ist, als die des Sauerstoffhämoglobins, dass also das letztere 33mal zersetzlicher ist.

Hieran schliesst der Verf. einige Vermutungen, dass es sich um ähnliche Verhältnisse bei der Giftwirkung der Alkaloïde, namentlich bezüglich der allmählichen Ausscheidung nicht tödlicher Dosen handeln könne, und erwähnt eine nach solcher Richtung verwertbare Ansicht von Böhm über diese Frage. *W. O.*

38. Bemerkungen über unterschweflige (hydroschweflige) Säure von Ed. Schär (Ber. **27**, 2714—2722. 1894). Der Verf. weist darauf hin, dass der Entdecker der hydroschwefligen Säure, Schönbein, einige bisher unverständlich gebliebene Reaktionen derselben beschrieben habe (Verh. d. Baseler Naturf.-Ges. 1852 und Journ. f. pr. Chemie **61**, 193. 1854). Insbesondere wird die durch die Säure entfärbte Indigolösung nicht nur durch Oxydationsmittel wieder gebläut, sondern auch durch gewisse Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff. Hierzu fügt der Verf. die eigene Beobachtung, dass auch festes Morphin, Acetanilin, gelöstes Pyrogallol, Anilin, Paraldehyd, Benzaldehyd die Blaufärbung der entbläuten Indigolösung verursachen. Auch diese Thatsachen stehen mit der gebräuchlichen Ansicht über die Wirkung der hydroschwefligen Säure in Widerspruch, entsprechen aber der von Schönbein geäusserten Vermutung, dass es sich um eine farblose Verbindung von Indigo mit der Säure handelt, aus welcher durch Zerstörung oder Fortnahme der Säure wieder der Farbstoff frei wird. *W. O.*

39. Über die ammoniakalischen Silbersalze von A. Reychler (Bull. Soc. chim. 387—392. 1895). Durch kryoskopische Versuche hat sich der Verf. überzeugt, dass der Zusatz von zwei Mol Ammoniak zu einem Mol Silbersalz die Gefrierpunktserniedrigung nicht beeinflusst; ein drittes Mol Ammoniak bringt eine normale Vermehrung hervor, und lässt sich auch durch den Geruch erkennen. Ebenso nimmt ein Kupfersalz zwei Ammoniak für das Äquivalent, also vier für das Mol auf. Ammoniumnitrat, welches im festen Zustande Ammoniak aufnimmt, thut es in Lösung nicht, gemäss den Gefrierpunkterscheinungen.

Messungen der Leitfähigkeit zeigen, dass durch Zusatz von zwei, resp. vier Mol Ammoniak die Leitfähigkeit sich wenig ändert (bei Kupfersulfat wird sie um die Hälfte grösser); weiteres Ammoniak bringt eine nicht grosse, aber doch deutliche Vermehrung hervor.

Der Verf. glaubt, dass sich diese Ergebnisse nicht mit den üblichen Ansichten über die Konstitution der ammoniakalischen Verbindungen in Einklang bringen lassen, und entwickelt eine neue, nach welcher die metallische Basis gleichzeitig Wasser und Ammoniak um sich sammelt, indem das Ammoniak auch die Rolle des Lösungsmittels spielt und deshalb nicht auf den Gefrierpunkt einwirkt.

Thatsächlich bedarf es einer solchen Theorie nicht; die Erscheinungen lassen sich alle so auffassen, dass sich ein zusammengesetztes Kation auf dem Metall und zwei, bez. vier Mol Ammoniak bildet. *W. O.*

40. Die Verflüssigung des Chloralhydrats mit Phenol und Stearoptenen, sowie der letzteren unter sich von E. Schär (Archiv der Pharm. **233**, 5—25. 1895). Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass sich Chloralhydrat beim Zusammenreiben mit Kampfer verflüssigt, und der Verf. überzeugt sich, dass dies mit sehr vielen anderen Stoffen eintritt. Dabei findet meist eine Abkühlung statt, in einem Falle jedoch, bei Thymol mit Chloralhydrat, erwärmt sich im Gegenteil die Mischung um etwa 4 Grad.

Eine Erklärung der Erscheinungen ist nicht gegeben, wiewohl eine solche heutzutage sehr nahe liegt. Es handelt sich hier um Stoffe, die im flüssigen Zustande entweder ganz, oder zu einem erheblichen Teile in einander löslich sind. Da die Schmelzpunkte der untersuchten Stoffe nicht besonders hoch über der Zimmertemperatur liegen, so fällt die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung leicht so gross aus, dass der Erstarrungspunkt der Lösung weit unter der Zimmertemperatur, ja unter Null liegt. Die vom Ref. (Lehrb. 2. Aufl. **I,** 1025 und 1026, vgl. insbesondere die Figur) gegebene Theorie der Schmelzpunkte binärer Gemenge lässt die hier auftretenden Verhältnisse ohne weiteres überblicken; dass die genannten Stoffe bei gegenseitiger Berührung schmelzen, hat ebenso viel und wenig Auffallendes, als dass Eis in Berührung mit Salz schmilzt. *W. O.*

---

41. Experimentaluntersuchung über die Brechung und Zerstreuung der Gase von F. Perreau (Journ. de Phys. 4, 411—416. 1895). Nach der Interferenzmethode wurden die Messungen an Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gemacht. Der Ausdruck $1000\,(n-1)$ ergab sich bei 0° und 76 cm Druck für die genannten Gase zu 0·2926, 0·1390, 0·3342, 0·4502. Auch die Dispersion wurde gemessen. Die einfache Cauchysche Dispersionsformel erwies sich nicht als genügend; auch konnte zwischen der Zerstreuung und den anderen Eigenschaften der Gase keine Beziehung gefunden werden. *W. O.*

---

42. Über Farbe, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxyds von W. Spring (Ztschr. f. anorg. Chemie **8**, 424—433. 1895). Das Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Einengen, Ausäthern, Lösen in Wasser, erneutes Ausäthern und schliessliches Destillieren im Vakuum gereinigt. Das spezifische Gewicht ergab sich zu 1·4996. Die Oberflächenspannung ist auffallend gering, sie beträgt, nach der Haarröhrchenmethode gemessen, 3·5347 in absolutem Mass, in welchem die des Wassers bei der gleichen Temperatur (10°) 7·750 beträgt. Beim Zusatz von Wasser stellt sich sehr schnell eine grössere Oberflächenspannung her; 6·4 Prozent Wasser lassen sie auf den doppelten Wert des reinen Superoxyds steigen, und dieser Betrag ändert sich nur erheblich bis 50 Prozent Superoxyd.

Die Farbe des reinen Superoxyds ist schwach grünlichblau; der Verf. ist der Meinung, dass die grüne Farbe von Verunreinigungen herrühre und die des reinen Stoffes blau sei. Die Farbstärke ist grösser, als im Wasser, das Verhältnis wurde zu 1·8 und 1·6 gefunden. Der Verf. findet dies Ergebnis insofern bemerkenswert, als die Kondensation des Sauerstoffs (der im gasförmigen und flüssigen Zustande bekanntlich gleichfalls blau ist) in Wasser und im Superoxyd annähernd in dem gleichen Verhältnis, nämlich 1·6 steht.

Der Verfasser verwertet die Ergebnisse seiner Versuche dazu, dass er sie als Bestätigungen der von Traube ausgesprochenen Ansicht auffasst, nach welcher das Superoxyd eine Verbindung von molekularem Sauerstoff O_2 mit Wasserstoff ist, indem er betont, dass der Sauerstoff im Superoxyd weniger von seinen Eigenschaften im freien Zustande verloren habe, wie sich das auch in anderen ähnlichen Fällen, z. B. bei den Superjodiden zeigt. Indessen scheint die obige Berechnung der Farbintensität gerade zu zeigen, dass der Sauerstoff im Wasser und im Superoxyd die gleiche färbende Kraft besitzt. *W. O.*

---

43. **Das Gesetz der Massenwirkung** von J. E. Trevor (Amer. Chem. Journ. **17,** 372—374. 1895). Der Verf. giebt eine thermodynamische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes auf Grund des Ausdruckes für die Änderung der freien Energie durch den Reaktionsvorgang unter Annahme der Gasgesetze, in welcher der Ref. nichts neues finden kann. Der gleiche Weg ist beispielsweise bereits in der ersten Auflage des Lehrbuches der allgemeinen Chemie benutzt, nur dass damals naturgemäss die Ausdehnung des Ergebnisses auf verdünnte Lösungen nicht in dem Umfange möglich war, wie heute. *W. O.*

---

44. **Über die Geschwindigkeit, mit welcher Jod aus den gemischten Lösungen von Jodkalium, Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird** von H. Schlundt (Bull. of the Univ. of Wisconsin, I, **1,** 1—33. 1894). Die Versuche wurden meist in Zehntel-Lösungen bei 100° ausgeführt; eine Formel für den Reaktionsverlauf wurde nicht aufgesucht, sondern die Ergebnisse in Gestalt von Tabellen und Kurven gegeben. Die allgemeinen Ergebnisse, die Bekanntem entsprechen, sind:

Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell zu.

Der Überschuss eines Bestandteils beschleunigt die Reaktion. Äquivalente Mengen der beiden Salze wirken annähernd gleich, eine Vermehrung der Säure wirkt stärker.

Grössere Konzentration giebt grössere Geschwindigkeit.

Zur vollständigen Reduktion des Chlorats ist ein bedeutender Überschuss der beiden anderen Stoffe in heisser konzentrierter Lösung erforderlich.

Anorganische Säuren beschleunigen die Reaktion; mit organischen konnte keine Beschleunigung beobachtet werden. *W. O.*

---

45. **Über Messung hoher Temperaturen mit dem Thermoelement und den Schmelzpunkt einiger anorganischer Salze** von J. Mc Crae (Wied. Ann. **55,** 95—99. 1895). Das Thermoelement bestand aus Platin und Platinrhodium mit 10 Prozent; es wurde durch Messung der Siedetemperaturen von Diphenylamin und von Schwefel kalibriert, indem ein linearer Verlauf der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur angenommen wurde. (Da die gemessenen Temperaturen bis 1700 gingen, so ist die Extrapolation aus den Messungen zwischen 300° und 448° für die Genauigkeit einigermassen bedenklich.) Die erhaltenen Ergebnisse zeigen gegen die Messungen anderer Autoren teilweise bedeutende Unterschiede. *W. O.*

---

46. Die spezifische Wärme einiger Metalle von Bartoli und Stracciati (Rendic. r. Ist. Lomb. II, Vol. 28. 1895. 5 S.). Bei Gelegenheit ihrer Messungen der spezifischen Wärme des Wassers haben die Verf. die einiger Metalle mit besonderer Sorgfalt gemessen. Die Werte beziehen sich auf die spezifische Wärme des Wassers bei 15° und geben die mittlere spezifische Wärme zwischen 100° und der Versuchstemperatur, die in Sprüngen von je 2 Graden sich von 10° bis 20° bewegt. So wurde für Platin erhalten:

T	spec. Wärme
10	0·03220
12	0·03222
14	0·03223
16	0·03224
18	0·03227
20	0·03227

Die entsprechenden Werte sind für Silber: 0·05620, 23, 25, 27, 27, 28; Zinn 0·05552, 54, 53, 56, 57, 58; Blei 0·030884, 85, 86, 88, 89, 90; Kupfer hatte die mittlere spezifische Wärme bei 15 von 0·093392; eine andere Probe 0·093045. Von Verunreinigungen enthielt das Platin eine Spur Iridium, das Silber 0·47 pro Mille Kupfer und 0·16 pro Mille Gold, das Zinn 0·30 pro Mille Eisen und 0·08 pro Mille Blei, das Blei 0·30 Thallium und Spuren anderer Metalle, Kupfer (I) 1·2 pro Mille Zinn und 1·2 pro Mille Gold, (II) 0·05 pro Mille Zinn und Spuren anderer Metalle.

Zur Reduktion auf die alte Kalorie zwischen 0° und 1° müssen die Werte mit 1·00656 dividiert werden. Sie geben das $Pt = 0{\cdot}03203$, $Ag = 0{\cdot}05588$, $Sn = 0{\cdot}05518$, $Pb = 0{\cdot}03069$, $Cu = 0{\cdot}0278$ und 0·09243 zwischen 100° und 15°.

W. O.

---

47. Experimentaluntersuchung über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen von C. Forch (Wied. Ann. **55**, 100—120. 1895). Das benutzte Dilatometer wich von den früheren Konstruktionen dadurch ab, dass es erstens ein eingeschlossenes Thermometer, zweitens einen Rührer enthielt. Der letztere war aus Platin gefertigt und trug eine in Platin eingeschlossene Eisenmasse; mittels eines aussen um das Dilatometer rotierenden Magnetsystemes konnte der Rührer in Bewegung gesetzt werden, und so die vollständige Ausgleichung der Temperatur des Inhaltes besorgen. Weiter waren an dem oberen Ende des Gefässes eine sorgfältig kalibrierte Kapillare und ein Glashahn zum Einfüllen der Lösung angebracht. Die Ausdehnung des Glases wurde mittels der scheinbaren Ausdehnung des Wassers unter Benutzung der Zahlen von Scheel (**11**, 130) bestimmt. Der Inhalt des Dilatometers betrug etwa 50 ccm.

Zur Untersuchung gelangten die Lösungen von 5 Nitraten, 6 Sulfaten, 4 Phosphaten und einigen anderen, ohne besonderes System ausgesuchten Salzen. Die Gehaltsbestimmungen wurden nur in einigen Fällen durch unmittelbare Wägung gemacht; meist wurden sie aus den spezifischen Gewichten der Lösungen berechnet. Warum dieser ungenauere Weg gewählt wurde, findet sich nicht angegeben. Die Messungen der Ausdehnung selbst sind auf einige Einheiten der sechsten Stelle des Volums genau.

Was die allgemeinen Ergebnisse anlangt, so bemerkt der Verf.: „Es ist mir nicht gelungen, irgend welche Gesetzmässigkeiten zwischen dem thermischen Ver-

halten und anderen physikalischen Eigenschaften der untersuchten Lösungen aufzustellen." *W. O.*

---

48. **Über eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts gesättigter Dämpfe** von G. Bauer, (Wied. Ann. **55**, 184—212. 1895). Das Verfahren beruht auf der Messung des Auftriebes eines in dem Dampfe aufgehängten hohlen spindelförmigen Körpers aus gepresstem, versilbertem Kupferblech. Die Dämpfe wurden durch ein Doppelgefäss mit Schutzmantel geleitet, in welchem sich die von einer Wage herabhängende Spindel befand.

Es wurden Versuche mit Wasser unter verschiedenem Druck ausgeführt, ferner solche mit Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol, Chloroform und Schwefeldioxyd. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen der früheren Forscher überein. *W. O.*

---

49. **Formel für Diffusionsvorgänge in einem Cylinder von endlicher Länge bei Einwirkung der Schwere** von Th. des Coudres (Wied. Ann. **55**, 213—219. 1895). In einer Lösung muss sich unter dem Einflusse der Schwere die Konzentration ebenso ändern, wie in einem Glase. Doch kann diese Änderung, wenn die Lösung zuerst gleichförmig war, nur durch Diffusion erfolgen, und es fragt sich, wie lange Zeit dazu erforderlich ist.

Die Einzelheiten der einigermassen schwierigen Rechnung sollen nicht wiedergegeben werden, sondern nur das Schlussergebnis in Gestalt der Zahlenwerte für einen besonderen Fall. Nimmt man eine Säule von 1 m Höhe an, die aus einer Lösung von Chlorwasserstoff, einem der schnellsten Elektrolyte bezüglich der Diffusion gebildet ist, so ergiebt sich folgendes: „Ein Hundertstelprozent der angestrebten Konzentrationsdifferenz kommt in Bruchteilen einer Sekunde zu stande. Ein Zehntelprozent braucht zu seiner Ausbildung schon eine Minute. Erst nach fast zwei Stunden wird ein Prozent erreicht. Um sieben Prozent beobachten zu können, werden wir viermal 24 Stunden warten müssen." Ein Nachweis der Konzentrationsänderung durch die Schwere wird also experimentell schwerlich erbracht werden können. *W. O.*

---

50. **Der Zusammenhang zwischen chemischer Verbindung und der Entladung der Elektrizität durch Gase** von J. J. Thomson (Rep. Brit. Assoc. 1894. 482—493). Der Verf. weist einleitend auf seine früher erhaltenen Ergebnisse hin, nach welchen bei der Entladung der Elektrizität durch Wasserdampf eine Art Elektrolyse eintritt, welche angenähert den gleichen Gesetzen folgt, wie die gewöhnliche Elektrolyse des tropfbar flüssigen Wassers.

Ferner zeigt sich, dass ebenso, wie die chemischen Vorgänge in Gasen durch die Gegenwart von Spuren fremder Stoffe, insbesondere Wasserdampf ungemein befördert werden, dies auch mit der elektrischen Entladung der Fall ist. Wenn zwei miteinander verbundene Kugeln mit Luft von sehr geringem Druck gefüllt sind, nachdem in die eine Kugel etwas sorgfältig gereinigtes Phosphorpentoxyd gebracht worden ist, so werden kurz nach dem Auseinanderschmelzen beide Kugeln in gleicher Weise leuchtend, wenn sie in ein Feld gebracht werden, in dem elektrische Oscillationen stattfinden; nach einigen Tagen, wenn das Pentoxyd gewirkt hat, geht indessen die Entladung nur noch durch die Kugel, welche kein Pentoxyd enthält, und nicht durch die andere.

Ferner zeigt die Gegenwart des Wasserdampfes eine wesentliche Wirkung auf das Nachglühen der Gase nach elektrischen Erregungen, das sich besonders bei Sauerstoff und Cyan zeigt (Gasen, welche, wie der Verf. bemerkt, in polymeren Formen existieren); werden diese Gase getrocknet, so verschwindet diese Erscheinung. Dagegen tritt sie bei gewöhnlicher Luft, die das Nachleuchten nur schwach zeigt, erst durch das Trocknen deutlich auf.

Um die Erscheinungen verständlicher zu machen, berechnet der Verf. unter der Voraussetzung, dass die Atome in den Molekeln durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden, die zur Trennung erforderlichen Spannungen auf rund dreissig Millionen Volt pro Centimeter, und meint, dass die Abtrennung von grösseren Molekularkomplexen durch eine weit geringere Spannung bewirkt werden könnte; solche Molekularkomplexe würden vermutlich bei Gegenwart von Wasser gebildet. Auch legt er dar, dass flüssiges Wasser unzweifelhaft einen Potentialunterschied gegen Luft besitzt, und deshalb auf seiner Oberfläche eine Doppelschicht trägt. Verdampft nun ein Tropfen Wasser mit seiner Doppelschicht, so bleibe die letzte Molekel mit der ganzen Ladung der Doppelschicht behaftet, und auf diese Weise bilden sich elektrisch geladene Molekeln. Diese Vorgänge könnten an Tropfen erfolgen, deren Existenz so vorübergehend ist, dass wir sie gar nicht als solche zu sehen bekommen und das Wasser nur dampfförmig erscheint. Auf diese Weise könnte das Wasser gleichfalls Dissociation befördern. (Andere Flüssigkeiten, die eine Doppelschicht gegen die Umgebung zeigen, müssten hiernach die gleiche Wirkung haben, wovon nichts bekannt zu sein scheint. Ref.) Endlich wird auch die grosse Dielektrizitätskonstante des Wassers dazu herangezogen, um die Erleichterung der Dissociation durch dieses zu erklären. (Vgl. Nernst, **13**, 531.)

Weiter wendet sich der Verf. zur Erörterung der Widerstandsverhältnisse verdünnter Gase und findet, dass sie Entladungen von hohem Potential, z. B. elektrische Schwingungen bei der Entladung einer Leidner Flasche, weit besser leiten, als die bestleitende Schwefelsäure. Die molekulare Leitfähigkeit der Gase muss demnach viele Millionen Male grösser sein, als die der elektrolytischen Lösungen. Auf Grund kinetischer Betrachtungen berechnet er dann den Betrag von Ionen im Gase, der durch die Leitungserscheinungen entdeckt werden kann, und findet, dass wenn 1/7000 des Gases in Ionen übergegangen ist, diese entdeckt werden könnten.

Schliesslich spricht der Verf. die Hoffnung aus, dass die unabhängigen Arbeiten der Chemiker und Physiker über diese Fragen Ergebnisse von erheblicher Tragweite zu Tage fördern werden. „Die Arbeit der Chemiker und Physiker kann mit den zweier Gruppen von Ingenieuren verglichen werden, die von entgegengesetzten Seiten einen Tunnel bohren. Sie sind noch nicht zusammengetroffen, aber sie sind einander schon so nahe gekommen, dass sie gegenseitig die Töne von der Arbeit des anderen hören und die Bedeutung der beiderseitigen Fortschritte beurteilen können.“ *W. O.*

---

51. Die kolorimetrische Bestimmung der Affinitäten von Säuren mittels Kaliumdichromat von J. H. Kastle und B. C. Keiser (Amer. Chem. Journ. 17, 443—449. 1895). Wenn man das Salz einer schwachen Säure zu einer Lösung von Kaliumdichromat setzt, so geht die rote Farbe der Lösung teilweise in gelb

über, indem das Salz einen Teil des Dichromats in normales Chromat unter Freiwerden der Säure verwandelt. Die Verf. haben die so erhaltenen Färbungen mit denen verglichen, die in der benutzten Verdünnung des Dichromats durch Kalilauge hervorgebracht wurden, und aus der erforderlichen Menge der Basis berechnet, wieviel vom Dichromat umgesetzt worden war. Der Vergleich der Farben wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die kolorimetrische Ammoniakbestimmung mit Nesslerschem Reagens, d. h. die Farbe wurde in Probierröhrchen von gleicher Weite verglichen. Die Verf. heben hervor, dass der Farbvergleich auf diesem Wege überraschend genau sei; der Einfluss eines Tropfens 1/10 Natronlauge lasse sich gut erkennen.

Die für die Affinitätsgrössen gefundenen Werte zeigen dieselbe Reihenfolge, wie die nach älteren Methoden bestimmten, und auch die Zahlenwerte stimmen verhältnismässig gut überein. Wenn auch die Verf. für das Verfahren keine allgemeine Anwendung in Aussicht nehmen, so heben sie doch seine „Schönheit und Einfachheit“ hervor.

Die hier beobachteten Erscheinungen sind offenbar etwas verwickelter Natur, da die Einwirkung der Neutralsalze auf die Dissociation der schwachen Säure eine grosse Rolle spielt; daher wäre eine rechnerische Untersuchung des Falles vom Standpunkte der Ionentheorie von einigem Interesse. *W. O.*

---

52. Über die kritischen Lösungstemperaturen und ihre Anwendung auf die allgemeine Analyse von L. Crismer (Bull. Acad. Roy. de Belgique, **30,** 97 bis 125. 1895). Im Anschlusse an die Betrachtungen von Orme Masson (**7,** 500) hat der Verf. eine Untersuchung darüber unternommen, ob die kritische Temperatur der gegenseitigen Lösung zweier Flüssigkeiten in demselben Masse sich als chemisches Kennzeichen verwerten lässt, wie die gewöhnliche kritische Temperatur. Zu diesem Zwecke wurde die zu untersuchende Substanz (es wurden vorwiegend natürliche Fette und ähnliche Stoffe benutzt) mit ungefähr dem gleichen Volum Alkohol vom spezifischen Gewicht 0·8195 bei 15·5° (9 Prozent Wasser) in ein Röhrchen von 5—6 mm Weite und 9 cm Länge gebracht und im Schwefelsäurebade erwärmt. Nähert man sich der kritischen Temperatur, d. h. der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeiten in allen Verhältnissen ineinander löslich werden, so flacht sich der Meniskus an der Trennungsfläche ab; man kehrt dann das Röhrchen um, damit eine vollständige Vermischung stattfindet, erwärmt etwa 10° über die Mischtemperatur und lässt langsam abkühlen. Unmittelbar vor der Trübung in der ganzen Masse sieht man die kleine an dem oberen Ende des Rohres durch Kapillarität festgehaltene Flüssigkeitsmenge trübe werden, und kann diese Erscheinung als Ankündigung der Haupterscheinung benutzen.

Die Versuche zeigen, dass ziemlich unabhängig von der Menge der benutzten Flüssigkeiten sich die kritische Lösungstemperatur innerhalb eines Grades genau bestimmen lässt. (Der Umstand, dass als Lösungsmittel wässeriger Alkohol, also ein nicht einheitlicher Stoff benutzt wurde, bedingt einen kleinen Einfluss der relativen Menge. Ref.) Bei Versuchen über den Einfluss der Mengenverhältnisse ergab sich, dass die Abweichungen etwa zwischen 20 und 60 Prozent gelösten Stoffes gering und praktisch zu vernachlässigen sind. Die praktische Bedeutung des Verfahrens zeigt sich beispielsweise darin, dass es einen scharfen Unterschied zwischen Butter und Margarine zu machen gestattet, deren kritische Lösungstemperaturen um etwa 20° auseinander liegen.

Weiter beschäftigt sich der Verf. mit der Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung mehrerer Stoffe bei seinen Versuchen und kommt zu dem Ergebnis, dass angenähert die kritische Temperatur eines Gemenges sich nach der Mischungsregel aus den kritischen Temperaturen der Bestandteile berechnen lasse. Auch in dieser Hinsicht schliessen sich die Erscheinungen den gewöhnlichen kritischen an.

Ändert man den Gehalt des Alkohols an Wasser, so ändern sich auch die kritischen Lösungstemperaturen. Stellt man diese als Funktion des Wassergehaltes zusammen, so ergiebt sich eine sehr nahe gerade Linie. Untersucht man ferner verschiedene Stoffe in diesen verschiedenen Alkoholen, so sind die vom Wassergehalt verursachten Unterschiede von der Natur des Stoffes nahezu unabhängig, so dass die zu verschiedenen Stoffen gehörigen Temperatur-Wasser-Kurven einander parallel sind. Nur bei hohen Temperaturen weichen die Linien ab, indem die Zunahme der Temperatur langsamer erfolgt, als die des Wassergehaltes. Indessen hat die bei hohen Temperaturen erfolgende Veränderung der Stoffe (Verseifung der Fette) einen bedeutenden Einfluss auf diese Erscheinung.

Die kleine Abweichung vom Parallelismus der Temperatur-Wasser-Geraden folgt dem Gesetze, dass die Neigungswinkel um so kleiner werden, je höher die kritischen Temperaturen selbst liegen. Ist x der Alkoholgehalt, so werden die Temperaturen gegeben durch folgende Gleichungen:

Terpentinöl	$t = 0{\cdot}650x - 44$
Kokofett	$t = 0{\cdot}594x + 18$
Butter	$t = 0{\cdot}580x + 48{\cdot}2$
Nussöl	$t = 0{\cdot}578x + 48{\cdot}5$
Baumwollöl	$t = 0{\cdot}558x + 65$
Kakaofett	$t = 0{\cdot}539x + 78$
Flüssiges Paraffin	$t = 0{\cdot}533x + 92$
Ozokerit	$t = 0{\cdot}46\ x + 133{\cdot}5$

Schliesslich beschreibt der Verf. ein optisches Verfahren zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur. Man beobachtet den Meniskus mit einem Mikroskop und nimmt als Reaktion den Augenblick, wo die krumme Trennungslinie gerade wird. Färbt man den Alkohol mit etwas Fuchsin, so kann man die Erscheinung noch bequemer beobachten. Diese Temperatur liegt 4 oder 5 Grade unter der eigentlichen kritischen Temperatur.

Wenn der Alkohol Isobutyl- oder Isoamylalkohol in merklichen Mengen enthält, so gehen die Temperaturen herunter: für jedes Prozent um etwa zwei Grade. Die Mengen, welche in einem gewöhnlichen reinen Alkohol vorkommen, sind indessen zu gering, um irgend einen messbaren Einfluss zu zeigen, wie sich der Verf. durch Versuche an Alkoholen von verschiedener Herkunft überzeugte.

W. O.

---

53. Der Temperatureinfluss auf die innere Reibung von Benzol und Äthyläther oberhalb ihres Siedepunktes von A. Heydweiller (Wied. Ann. 55, 561—576. 1895). Die Flüssigkeiten befanden sich in zweischenkligen Röhren, die von mässiger Weite waren und einerseits eine Kapillare enthielten; sie enthielten daneben Quecksilber zur Erzeugung des Druckes. Durch passende Stellung der Röhre nach dem Erwärmen wurde am Anfange jedes Versuches das Quecksilber

in den weiteren Schenkel gebracht, und seine Bewegung nach dem Aufrichten des Rohres mit dem Kathetometer beobachtet.

Die Ergebnisse der Beobachtungen, die beim Äther zwischen 8° und 160°, beim Benzol zwischen 15° und 185° gehen, lassen sich durch eine bereits von Stoel (11, 126) benutzte Exponentialformel als Funktionen der Temperatur τ darstellen, in der Gestalt

$$\eta = Ce^{-\gamma\tau},$$

wo η die Reibung, C und γ Konstanten sind. Indessen ist die Formel nicht ganz genau, denn log η gegen τ aufgetragen, giebt nach Stoel keine ganz gerade Linie, sondern eine, die bei niederen Temperaturen konvex, bei hohen konkav gegen die Temperaturaxe gekrümmt ist. Bei den vorliegenden Versuchen tritt wesentlich das mittlere gerade Stück in die Erscheinung. Dieses verläuft bei den bisher untersuchten Stoffen parallel, und bei der reduzierten (auf den kritischen Punkt bezogenen) Temperatur 0·865 sind auch die absoluten Werte der drei Reibungskoëffizienten nahe gleich. Man kann also schreiben, wenn ϑ die reduzierte Temperatur ist,

$$10^3\eta = e^{-\gamma\vartheta}$$

wo der Wert von γ für die beiden Stoffe und das von Stoel untersuchte Methylchlorid zwischen 0·00866 und 0·00897 sich bewegt; 10^3 ist der absolute Wert des Reibungskoëffizienten bei den reduzierten Temperaturen 0·868 für Methylchlorid, 0·861 für Äther, 0·859 für Benzol. Der Verf. stellt die Fragen, ob diese Übereinstimmung zufällig oder gesetzmässig ist, und ob die associierenden Stoffe nach Ramsay und Shields (12, 433) sich abweichend verhalten werden.

W. O.

---

54. Über die galvanische Polarisation von Nickel, Kobalt und Eisen von E. Vogel (Wied. Ann. 55, 610—622. 1895). Die Polarisationen wurden nach der Methode von Fuchs gemessen. Nickel in Nickelsulfat ergab eine mit dem Hauptstrome ansteigende Polarisation, die etwa von 0·8 Amp. auf 16 cm² Elektrodenfläche ab konstant blieb und 1·95, bezw. 1·45 für Anode und Kathode betrug. Ammoniumsulfathaltige Lösungen, wie sie zur Vernickelung benutzt werden, gaben kleinere Polarisationen, 1·5 und 1·2 V.; in verdünnter Schwefelsäure waren die Polarisationen noch kleiner, worüber sich der Verf. wundert, ohne eine Erklärung zu versuchen.

Kobalt verhielt sich ähnlich, das annähernde Maximum war 1·35 und 1·14 in der Sulfatlösung, und betrug gleichfalls in Schwefelsäure bedeutend weniger, 0·99 und 0·83.

Eisen zeigte ein unregelmässiges Verhalten, indem die Polarisation plötzlich ihren Wert änderte; gebrauchte Platten verloren diese Eigenschaft und zweigten in Eisensulfat 0·37 und 0·27, in galvanoplastischer Lösung, die Salmiak enthält, 0·21 und 0·18. In Schwefelsäure ergeben sich dieselben Werte wie in Eisensulfat.

Bei der Anwendung eines Akkumulators von 65 Volt Spannung wurden nahe dieselben Werte erhalten, und der Verf. meint, dass dies für das Vorhandensein eines Polarisationsmaximums spreche. Indessen wurde die Stromstärke nicht über 4 Amp. gesteigert, so dass die Erweiterung des Messgebietes über das frühere hinaus, das bis 1·4 Amp. ging, nicht eben gross ist.

Über die Frage, woher die Polarisation in den theoretisch unpolarisierbaren Anordnungen der Metalle in den Lösungen ihrer Salze rührt, hat sich der Verf. nicht ausgesprochen.

W. O.

55. Eine bequeme Methode zur Demonstration des elektrischen Brechungskoëffizienten von Flüssigkeiten von P. Drude (Wied. Ann. **55,** 633—655. 1895). Die Methode beruht auf der Herstellung kurzer elektrischer Schwingungen in parallelen Drähten nach Lecher; lässt man die Drähte aus der Luft in die zu untersuchenden Flüssigkeiten treten, so verkürzen sich in diesen die Wellen. Das Verhältnis dieser Verkürzung ist gleich der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante.

Die Schwingungen werden durch einen Erreger nach Blondlot (C. R. **113,** 628, 1891) erzeugt und der Verf. beschreibt genau, wie man die besten Verhältnisse erhält. Die Lecherschen Paralleldrähte werden so in die Flüssigkeit geführt, dass ein Knoten an der Eintrittsstelle liegt, um Reflexion zu vermeiden, und mit Hilfe einer Zehnderschen Vakuumröhre oder einer kleinen Funkenstrecke und einer verschiebbaren Brücke können die stehenden Wellen in der Flüssigkeit aufgesucht werden, wie dies in der Luft bekannt ist.

Der Verf. beschreibt die Methode zunächst für Demonstrationszwecke, da er aber eine Genauigkeit von etwa 2 Prozent erreicht hat und das Verfahren einfach auszuführen ist, auch für leitende Flüssigkeiten keine besonderen Schwierigkeiten macht, so hält er es auch für den Gebrauch zu Forschungszwecken geeignet. Die erforderliche Flüssigkeitsmenge beträgt etwa 250 cm. *W. O.*

---

56. Zur Theorie der Verbreiterung der Spektrallinien von B. Galitzin (Wied. Ann. **56,** 78—99. 1895). Nach einer eingehenden Kritik der bisher versuchten Theorien wird eine neue entwickelt, die auf dem bereits mehrfach ausgesprochenen Gedanken beruht, dass die leuchtenden Molekeln (der Verf. stellt sich auf den Standpunkt der kinetischen Hypothese) als elektromagnetische Erreger aufzufassen sind, welche beständig elektromagnetische Schwingungen von bestimmter Periode aussenden. Wenn sich aber zwei solche schwingende Erreger einander nähern, so werden durch die Wechselwirkung der beiderseitigen Vorgänge erzwungene Schwingungen erzeugt, die hauptsächlich zur Entstehung längerer Wellen führen, unter bestimmten Bedingungen aber auch kürzere Wellen ergeben können. Dies entspricht der Erfahrung, nach welcher bei grösserer Dichte der Gase die Verbreiterung der Linien wesentlich nach der Seite der längeren Wellen erfolgt, wenn auch gegenteilige Fälle beobachtet worden sind. Der Einfluss der Temperatur gestaltet sich nach dieser Theorie gleichfalls im Einklange mit der Erfahrung, indem durch die grössere Geschwindigkeit und Energie der Molekeln sowohl ihre Zusammenstösse häufiger werden, wie auch ihre Näherung, und somit die zu erzwungenen Schwingungen führende gegenseitige Beeinflussung zunehmen muss.

Auf die rechnerische Durchführung dieser Gedanken muss verwiesen werden. *W. O.*

57. Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs von K. Olszewski (Wied. Ann. **56,** 133—143. 1895). Die von Natanson (**17,** 267) erwähnten Versuche über die kritische Temperatur des Wasserstoffs nach der Ausdehnungsmethode werden genauer beschrieben; das Ergebnis ist —234·5; die Siedetemperatur ist —243·5. Die Messungen geschahen mittels des Platin-Widerstandsthermometers. *W. O.*

---

58. Über eine Vorrichtung, um Messinstrumente gegen die Erschütterungen des Bodens zu schützen von W. H. Julius (Wied. Ann. **56,** 151—160. 1895). — **Eine Isolationsvorrichtung gegen Erschütterungen der Umgebung** von W. Einthoven (Wied. Ann. **56,** 167—170. 1895). Die erste Vorrichtung beruht auf einer geeigneten Aufhängung des Instrumentes an drei parallelen Drähten unter Berücksichtigung der Schwerpunktslage, und unter Benutzung einer Flüssigkeitsdämpfung. Beim zweiten Verfahren schwimmt das Instrument auf Quecksilber.

W. O.

---

59. Zum praktischen Gebrauche der Wheatstone-Kirchhoffschen Brücke von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **56,** 177—184. 1895). Um die Messung mit dem Brückendrahte genauer zu machen, wird er an jedem Ende mit einem Zusatzwiderstande von 4·5 seines Wertes versehen. Schaltet man diese beiden Widerstände an beiden Enden an, so verhält sich der Draht wie ein zehnmal so langer, dessen Mitte allein benutzbar ist. Werden die beiden Widerstände zusammen an das eine Ende geschaltet, so hat man einen zehnmal so langen Draht, von dem der Anfang, resp. das Ende benutzbar ist. Erstere Schaltung dient für nahezu gleiche, die andere für sehr verschiedene Widerstände. Zur Berechnung addiert man bei der ersten Schaltung 4500, bei der zweiten 9000 und verschiebt das Komma um eine Stelle, dann kann man die Obachschen Tafeln benutzen.

Auch kann man sich der Zusatzwiderstände bedienen, um zu ermitteln, ob sich der Widerstand an den Befestigungsstellen des Drahtes (die am veränderlichsten sind) geändert hat. Man misst zu diesem Zweck zwei recht verschiedene Widerstände einmal mit, das andere Mal ohne den Zusatz.

Um diese Anschaltungen bequem ausführen zu können, dient ein Stöpselkommutator. Der Verf. beschreibt zwei Formen, von denen die einfachere nur das An- und Abschalten, die andere auch das Umtauschen der Zusatzwiderstände und der zu messenden ermöglicht. Eine Beschreibung würde ohne die Figuren allzu umständlich sein.

Weiter wird eine einfachere und wohlfeilere Ausführung der Walzenbrücke aus paraffiniertem Holz beschrieben.

Um die auftretenden elektrostatischen Kapazitäten bei Messungen mit dem Wechselstrom zu kompensieren, wird ein Kondensator aus paraffiniertem Papier benutzt. Ein 12 cm breiter und 1 m langer Streifen gleichmässigen Papiers von der Dicke gewöhnlichen Schreibpapiers wird durch über 100° heisses Paraffin gezogen und in 10 Abteilungen zickzackförmig gefaltet. Die untere Seite wird mit einem zusammenhängenden Stanniolstreifen belegt, die obere erhält auf dem 2. und 3. Felde je eine Belegung von 64 cm² Stanniol, die untereinander zusammenhängen und eine Belegung von 128 cm² ausmachen. Auf dem vierten Felde ist eine Belegung von 64 cm², auf dem sechsten und achten sind weitere von 32, 16, . . . 1, 1/2, 1/2 cm² angebracht. Dünne Drähte führen von diesen Belegungen nach aussen zu einzelnen Messingklötzen, die nebeneinander durch Stöpsel mit einer Schiene verbindbar auf dem Deckbrette des zusammengelegten Kondensators angebracht sind.

Um auch die Polarisation zu kompensieren, dienen Tauchelektroden, die man dem metallischen Widerstande anschaltet; durch verschieden tiefes Eintauchen (als Elektrolyt dient maximal leitende Schwefelsäure) kann man auftretende Polarisationen kompensieren. Der Widerstand beträgt nur wenig: er wird mit einer

schlechten leitenden benutzten Flüssigkeit bestimmt und auf die Lösung umgerechnet. Die Elektroden können oben blank gelassen und nach unten zunehmend platiniert werden, wodurch die Skala vergrössert wird. *W. O.*

---

60. Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **56,** 185—1200. 1895). Durch die weitere Ausbildung der Methode mit dem Schwimmkörper hat der Verf. eine Genauigkeit von einer Einheit der siebenten Stelle unter den günstigsten Umständen erreicht. Dies wurde dadurch ermöglicht, dass man die Flüssigkeiten (verdünnte wässerige Lösungen) bei einer Temperatur untersuchte, bei welcher sie dieselbe Ausdehnung hatten, wie der gläserne Schwimmkörper, d. h. zwischen 4° bis 8°. In dieser Gegend kann die Unsicherheit von einigen Tausendsteln Grad zugelassen werden.

Eine weitere Verbesserung besteht in der Anwendung eines Platindrahtes zum Aufhängen, der platiniert und dann ausgeglüht ist; ein solcher Draht zeigt sehr regelmässige Benetzungsverhältnisse. Auch ist die Kapillarwirkung der verdünnten Lösungen dieselbe, wie beim Wasser.

Der Glaskörper wurde rund 900 cm^3 gross genommen; die Versuche fanden in einem Keller statt, dessen Temperatur nur sehr langsam sich veränderte. Im übrigen war die Anordnung der Versuche die frühere (**15,** 515).

Eine Prüfung der Genauigkeit ergab eine Fehlergrenze von 0·1 mg, entsprechend einer Einheit der siebenten Dezimale; die Schwingungen waren auch bei den kleinsten Bogen sehr regelmässig.

Bei der Untersuchung sehr verdünnter Säurelösungen wurden ähnliche Abweichungen gefunden, wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, die hier wie dort auf den gleichen Umstand (die vom Ref. seinerzeit hervorgehobene Gegenwart von Ammoniumkarbonat) zurückzuführen sein möchten. Hierdurch werden bei Säuren die Messungen unter einer Verdünnung von einigen Tausend Litern unzuverlässig.

Die erhaltenen scheinbaren Molekularvolume (richtiger Äquivalentvolume) der gelösten Stoffe sind folgende; zum Vergleich sind die früheren mit Hallwachs erhaltenen Zahlen beigeschrieben.

Gehalt	Zucker		Magnesiumsulfat		Essigsäure		Schwefelsäure	
					(51·3)			
0·0002	207		— 4·5		(50·0)		(6·1)	
0·0006	207·3		— 4·5		(49·8)		(5·5)	
0·001	207·32	209	— 4·6					
0·002	207·41	209	— 4·6	— 3·4	49·61		(5·5)	
0·005	207·48	209·5	— 4·14	— 3·21	49·69	50·7	5·9	6·9
0·01	207·56	209·59	— 3·91	— 2·65	49·72	50·88	6·92	7·94
0·03	207·70	209.71	— 3·37	— 2·15	49·85	51·0	7·71	9·32
0·05	207·8	209·77	— 3·03	— 1·74	49·88	51·04	9·75	11·80
0·1	208·0	209·89	— 2·45	— 1·21	49·93	51.10	10·75	12·77
1	209·9	211·55	+ 0·9	+ 1·68	50·31	51·34	12·03	24·05
					51·05	52·04	15·54	16·96
5		215·9	+ 6·0	+ 6·58			17·57	18·52

Die eingeklammerten Zahlen unter den Säuren zeigen die anfänglichen Störungen, namentlich die Essigsäure. Bei der Schwefelsäure werden sie durch das starke Ansteigen der Werte gedeckt.

Die Zahlen der ersten Reihen beziehen sich auf 6°, die der zweiten auf 18°; wie man sieht, ist der Einfluss der Temperatur auf das scheinbare Äquivalentvolum gering. *W. O.*

61. Über Kathodenstrahlen und kontinuierliche Entladung in Gasen von O. Lehmann (Wied. Ann. **56**, 304—346. 1895). Durch Versuche, die in ziemlich grossem Massstabe ausgeführt wurden, was die in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen und Potentiale anlangt, hat sich der Verf. überzeugt, dass die Unterschiede zwischen positiven und negativen Entladungen in Gasen wesentlich darauf hinauskommen, dass „die polaren Unterschiede der Entladung auf der verschiedenen Entladungsfähigkeit der positiven und negativen Gasionen beruhen, von welchen die ersteren Elektrisierung viel schwieriger abgeben, als die letzteren, so dass sich an der Kathode die noch unentladenen Ionen in weit grösserer Menge ansammeln, als an der Anode.“

Die zahlreichen und mannigfaltigen Versuche, welche zur Stütze dieser Ansicht aufgeführt werden, können nicht im einzelnen mitgeteilt werden, der Verf. schliesst aus ihnen, dass der Entladungsvorgang folgendermassen verläuft. „An den Elektroden tritt zunächst eine nicht wahrnehmbare Entladung ein, durch die die Kathode mit einer positiven Lufthülle umgeben wird, welche das Potentialgefälle ändert. Die eigentliche Entladung erfolgt erst, wenn in dieser Luftschicht das Entladungsgefälle erreicht ist. Sie erzeugt eine unsichtbar fortschreitende negative elektrische Welle — die Grenze des jeweils von der Entladung durchsetzten Raumes —, welche, an der Anode anlangend, dort ebenfalls Entladung in der Form des positiven Glimmlichtes erzeugt. Sodann erfolgt eine Entladung der Anode gegen die Kathode in Form der positiven Lichtsäule, welche die positive Luftschicht an der Kathode wieder herstellt, worauf das Spiel von neuem beginnt.“ *W. O.*

62. Über das Spektrum des Heliums. — Die Bestandteile des Cleveit-Gases von C. Runge und F. Paschen (Sitzungsber. der Berl. Akad. 639—643 und 759—763. 1895). In dem aus dem Mineral Cleveit enthaltenen Gase hat Ramsay einen neuen gasförmigen Stoff gefunden (**17**, 173), welcher nach seinen Spektralerscheinungen Helium genannt wurde, indem er eine gelbe Linie zwischen den Natriumlinien giebt, welche man in der Sonne längst kennt, und für den man bisher keinen irdischen Stoff in Anspruch nehmen konnte. Die Verf. haben das Spektrum einer besonders sorgfältigen Bearbeitung unterzogen und auch eine Anzahl zusammengehöriger „Serien“ ermittelt. „Wir hatten gehofft, aus dem Plane des Spektrums einen Schluss auf die Stellung des Heliums in der Reihe der chemischen Elemente einen Schluss ziehen zu können. Aber diese Hoffnung ist nicht erfüllt. Das Spektrum ist ohne Analogon.“

In der zweiten Mitteilung wird Nachricht von einem weit reineren Spektrum des Gases gegeben, und es gelingt, die Linien in zwei Systeme zu ordnen, die zwei verschiedenen Elementen anzugehören scheinen, von denen das eigentliche Helium das schwerere ist. Aus der Betrachtung der Verhältnisse der Serien zu einander schliessen die Verf. mit allem Vorbehalt, dass es sich um zwei Elemente mit den Atomgewichten 3 und 5 (Helium) handelt, welche Stoffe im Cleveit-Gase in ungefähr gleichen Mengen vorhanden wären. *W. O.*

63. Zur Bestimmung der chemischen Attraktionsgeschwindigkeit von N. Teclu (Journ. f. prakt. Chemie **52**, 277—284. 1895). Unter diesem einigermassen auffallenden Titel beschreibt der Verf. Versuche, die er zur Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung ausgeführt hat. In einem Behälter befand sich zusammengepresster Wasserstoff, der aus einer Spitze ausströmte. War die Geschwindigkeit zu gross, so liess sich der Strom nicht dauernd in Brand erhalten, wurde sie vermindert, so ergab sich ein Punkt, wo von einem in der Nähe befindlichen Gasflämmchen die Entzündung plötzlich auf die Röhre übersprang. Aus der Messung des zugehörigen Druckes ergab sich die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs für diesen Punkt zu 791 Meter, welche Zahl der Verf. wegen des Wasserdampfgehaltes auf 814 Meter erhöht. Der umgekehrte Versuch mit der Verbrennung von Luft in Wasserstoff ergab eine Geschwindigkeit von 195 Meter.

Auf die sehr hypothetischen Rechnungen, welche der Verf. an diese Ergebnisse knüpft, kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. *W. O.*

64. Die optische Methode der Bestimmung der kritischen Temperatur von M. Altschul (Chemiker-Ztg. 1895, No. 85). Um sich zu überzeugen, ob die gewöhnliche Methode zur Messung der kritischen Temperatur, die Beobachtung des Verschwindens und Wiedererscheinens der Trennungsfläche, richtige Werte giebt, hat der Verf. in das Innere eines mit der Substanz gefüllten Röhrchens das Gefäss eines Thermometers eingeschmolzen. Es ergab sich, dass die von einigen beobachteten Verschiedenheiten der beiden Temperaturen nicht auftraten, wenn die Temperaturen mit dem eingeschlossenen Thermometer gemessen wurden, und somit auf dem ungleichen Gange der Temperaturen in dem Röhrchen und im Heizbade beruhten. Und zwar ergab sich das gleiche für einheitliche Flüssigkeiten, wie für Gemische, z. B. Jodkalium in Alkohol. (Eine sehr leicht auszuführende Messung im Inneren des Röhrchens würde dadurch zu erzielen sein, dass man die beiden Drähte eines Platinrhodium-Thermoelements durch die ausgezogenen Enden des Röhrchens führte. Ref.) *W. O.*

65. Ein Zimmer mit konstanten Temperaturen von W. Pfeffer (Ber. d. Deutschen botanischen Ges. **13**, 49—54. 1895). Ein im Kellergeschoss liegendes und gegen schnelle Temperaturwechsel nach aussen durch eine Doppelwand geschütztes Zimmer wird durch einen im Vorraume aufgestellten Meidinger Ofen geheizt. Ein Thermometer mit elektrischem Kontakt schliesst, wenn die Temperatur einen bestimmten, eingestellten Betrag überschreitet, einen elektrischen Strom, und dieser wirkt auf eine Art Uhrwerk, durch welches eine Drosselklappe bethätigt wird, die je nach der Stellung die heisse Luft des Ofens entweder in das Zimmer oder in den Schornstein leitet. Ein Metallthermometer (Quecksilber in einer stählernen Schraubenröhre) ist in einem Aufsatze untergebracht, welcher den oberen Teil des Ofens umschliesst, und in welchem sich die erwärmte Luft sammelt, und bethätigt eine Klappe, die den Luftzutritt zum Ofen regelt, so dass die ausströmende erwärmte Luft ziemlich konstant 100° hat.

Die Temperatur im Zimmer ist mit der Höhe veränderlich, zwischen 22 und 37°. An demselben Punkte schwankt die Temperatur im ganzen Jahre um 0·3°

in den oberen Teilen; an der Diele etwas mehr. Diese Verschiedenheiten mit der Höhe dienen, um in demselben Raume je nach Bedürfnis verschiedene konstante Temperaturen zu haben.

Die Art der Heizung erweist sich als sehr viel wohlfeiler, als Gasheizung.

W. O.

---

66. **Über die Dampfdrucke von Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten** von C. E. Linebarger (Journ. of the Amer. Chem. Soc. **17**, Aug. 1895. 66 Seiten). Nach einer theoretischen und geschichtlichen Einleitung beschreibt der Verf. einen Apparat, der auf der Fortführung des Dampfes mittels durchgeleiteter Luft beruht. Aus der Messung des Volums dieser, der Temperatur und des Gewichtsverlustes der Flüssigkeit wird der Dampfdruck des Gemenges berechnet; die Zusammensetzung ergiebt sich aus der Analyse der fortgeführten Flüssigkeit, die je nach dem Material verschieden ausgeführt wird. Hauptsächlich wurden Chlor- oder Schwefelverbindungen mit Stoffen gemischt, welche diese Elemente nicht erhielten, und die Menge der ersteren durch Zersetzen mittels glühenden Kalkes bestimmt. Teilweise wurden auch saure Flüssigkeiten mit neutralen kombiniert und die Zusammensetzung des Dampfes massanalytisch bestimmt.

Eine Prüfung des Verfahrens mit einheitlichen Flüssigkeiten von bekanntem Dampfdruck ergab gute Resultate, wenn der Dampfdruck gering war; bei leicht flüchtigen Flüssigkeiten traten, wie zu erwarten war, merkliche Abweichungen ein.

Es werden Versuche mit Gemischen von Benzol, Tetrachlormethan, Chloroform (in der Überschrift S. 37 steht einmal versehentlich carbon terrachloride), Nitrobenzol, Monochlorbenzol, Toluol, Monobrombenzol angestellt. Bevor der Verf. in die Erörterung derselben eintritt, unterzieht er noch den Einfluss der Temperatur der Betrachtung und kommt auf Grund einiger Versuche von Regnault und Brown zu dem Ergebnis, dass ein solcher Einfluss, wenn vorhanden, sehr gering sein muss

Der gemeinsame Dampfdruck der untersuchten Flüssigkeitspaare ist immer zwischen dem der leichter und der schwerer flüchtigen Flüssigkeit; der Partialdruck jeder der beiden Flüssigkeiten ist somit im Gemenge kleiner, als im reinen Zustande. Sind die Flüssigkeiten einander sehr ähnlich, so ist der gemeinsame Dampfdruck eine lineare Funktion der molekularprozentischen Zusammensetzung des Gemenges, und eine entsprechende graphische Darstellung zeigt eine gerade Linie. Dies gilt z. B. für Benzol mit Monochlor- oder Monobrombenzol. Benzol mit Chloroform verhält sich anders; hier bildet der Dampfdruck keine Gerade, sondern eine gekrümmte Linie. Untersucht man die Partialdrucke, so stellt sich heraus, dass zwar das Benzol, wie im ersten Falle, Partialdrucke hat, die den Molekularprozenten einfach proportional sind, das Chloroform dagegen nicht, so dass die Ursache der Krümmung an dem letzteren liegt. Ähnlich verhält sich Tetrachlormethan mit Benzol und Toluol; die besonderen Eigentümlichkeiten der Dampfdruckkurve des ersteren wiederholen sich gleichartig in den verschiedenen Mischungen. Es herrscht somit eine Art additiven Gesetzes der Partialdrucke für die erwähnten Fälle.

Der Vergleich der Zusammensetzung der flüssigen und der dampfförmigen Phase ergiebt bei passender graphischer Darstellung sehr regelmässige Kurven; näheres wird über sie indessen nicht mitgeteilt.

Da eine etwaige Wärmeentwicklung bei der Vermischung der Flüssigkeiten

nicht ohne Einfluss auf ihre Dampfdruckverhältnisse sein kann, so hat der Verf. auch diese der Bestimmung unterzogen. Es ergab sich, dass sie bei den benutzten Flüssigkeiten ausserordentlich klein, kaum messbar war, und somit nicht in wesentlicher Weise in Frage kommt. Die Eigentümlichkeit ideal verdünnter Lösungen, dass ihre weitere Verdünnung keine Änderung der Energie bedingt, kommt hiernach beliebig konzentrierten Lösungen dieser Stoffe in einander zu.

Schliesslich schildert der Verf. einige Versuche mit Essigsäure in Benzol, die er zu einer Molekulargewichtsbestimmung der Säure in konzentrierten Lösungen benutzt. Der Gedanke dabei ist der folgende. Nach den oben mitgeteilten Ergebnissen ist der Partialdruck des Benzols proportional dem molekularen Prozentgehalte. In einer Lösung, die z. B. als Partialdruck die Hälfte des normalen Druckes des Benzols zeigt, müssen gleich viel Molekeln des Benzols und der anderen Flüssigkeit sein; man kann demnach das Molekulargewicht der letzteren bestimmen, wenn es nicht bekannt ist. Auf diese Weise ergab sich, dass für Lösungen von 5·2 bis 100 Molekularprozent Essigsäure in Benzol das Molekulargewicht der ersteren von 158 bis 240 zunimmt; der Formel $C_2H_4O_2$ entspricht der Wert 60, so dass die Säure etwa vom $2^1/_2$-fachen bis zum 4fachen Molekulargewicht geht. Der Verf. betont die Bedeutung, welche er diesem Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung beilegt, indem dies Verfahren auf alle Temperaturen anwendbar sei, nur geringe Hilfsmittel beanspruche und keine hypothetische Voraussetzung mache, sondern auf einer einfachen empirischen Beziehung beruhe.

W. O.

---

67. Die Brechung und Zerstreuung von flüssigem Sauerstoff und das Absorptionsspektrum von flüssiger Luft von Liveing und Dewar (Phil. Mag. **40,** 268—272. 1895). Nach der Methode der dünnen Luftplatte von E. Wiedemann haben die Verfasser unter günstigeren Verhältnissen neue Messungen der optischen Eigenschaften flüssigen Sauerstoffs gemacht und folgende Werte gefunden:

Wellenlänge	Brechungskoëffizient
4416 (Kadmium)	1·2249
6438 (Kadmium)	1·2211
5350 (Thallium)	1·2219
6705 (Lithium)	1·2210
5892 (Natrium)	1·2214

Für mittleres Grün giebt dies mit der Dichte 1·137 die Brechungskonstanten gleich 0·1953 und 0·1242 für die n- und die n^2-Formel; aus den Messungen für das Gas nach Mascart folgt 0·1895 und 0·1263; beide Werte stimmen annähernd gleich gut überein, und es zeigt sich nicht die grosse Abweichung bei der n-Formel, welche von Lorenz für Dämpfe gefunden war. Auch die Dispersion erweist sich für beide Zustände als übereinstimmend.

Schliesslich werden Versuche mitgeteilt, aus denen hervorgeht, dass die Absorption des rotgelben Lichtes durch reinen flüssigen Sauerstoff viel stärker ist, als durch eine entsprechend dickere Schicht von flüssiger Luft. Aus seinen Versuchen über die atmosphärische Absorption hatte Janssen gefolgert, dass diese proportional dem Quadrat der Dichte des Sauerstoffs zunimmt, und die Versuche der Verf. schliessen sich dieser Beziehung ziemlich an.

Auch durch die Erniedrigung der Temperatur wird die Absorption durch Sauerstoff bedeutend gestärkt.

W. O.

Bücherschau.

Elektrometallurgie. Die Gewinnung der Metalle vermittelst des elektrischen Stromes von W. Borchers. 2. Aufl. II. Abt. VIII und S. 161—393. Braunschweig, H. Bruhn, 1896.

Der erste Teil des vorliegenden vortrefflichen Werkes ist bereits angezeigt worden (**17**, 574); es erübrigt wesentlich nur, die seinerzeit ausgesprochene Anerkennung seines Wertes auch auf den zweiten Teil zu beziehen. Er behandelt zunächst mit sachgemässer Ausführlichkeit das Kupfer, Silber, Gold und Zink, diese beliebtesten Gegenstände elektrometallurgischer Versuche; geringeren Raum nehmen Blei, Wismut, Chrom, Mangan und Eisen ein, während über die übrigen Schwermetalle nichts oder nur wenig zu sagen ist.

Auf die Bedeutung, welche die vorstehende kritische Bearbeitung des wichtigen Gebietes auch für den theoretischen Forscher hat, ist bereits hingewiesen worden, doch soll immerhin auch hier wiederholt werden, dass sowohl der Forscher wie der Lehrer für seine Zwecke hier reiches Material finden wird. *W. O.*

A short History of Chemistry by F. P. Venable. VIII und 163 S. Boston, D. C. Heath & Co., 1894.

Der Verfasser dieses kleinen Buches gehört zu den wenigen, die den grossen Wert der Geschichte für den Unterricht nicht nur theoretisch anerkennen, sondern praktisch zu verwerten bemüht sind. Mit der Art seiner Ausführung des Gedankens, dem jungen Chemiker bereits auf einer frühen Stufe seines Studiums die Grundlagen der Geschichte dieser Wissenschaft zugänglich zu machen, wie sie hier vorliegt, wird man sehr zufrieden sein können; in kurzen Abschnitten werden die wichtigsten Punkte dargelegt, und der Ref. würde nur an wenigen Stellen einen Widerspruch auszudrücken haben. Vielleicht liesse sich der von den ältesten Zeiten bis Paracelsus gehende Teil wesentlich verkürzen, da in diesem in der That an chemischer Belehrung nicht viel zu gewinnen ist. Der erübrigte Raum könnte anderen wichtigeren Angelegenheiten zu gute kommen.

Zu tadeln ist, dass einige Namen nicht richtig geschrieben sind: in einem geschichtlichen Werke sollte dies unbedingt vermieden werden. So steht S. 141 De Ville für Deville und S. 155 Thomson für Thomsen. *W. O.*

Léauté, Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.

Es liegen wiederum zwei Bändchen der Sammlung vor. Während das erste die Analyse des Weingeistes und Branntweins betrifft und daher hier kein Interesse bietet, so behandelt das andere, von G. H. Niewenglowski verfasste, die wissenschaftlichen Anwendungen der Photographie, also einen Gegenstand von erheblicher Bedeutung. Nach einer Einleitung über die Wahl des Objektivs und der Kamera, sowie der Methoden, wird eine ganze Anzahl verschiedener Anwendungen, wenn auch vielfach ziemlich kurz beschrieben. Geometrische Anwendungen, Fall der Körper, Messung der Erdschwere, Bewegung der Geschosse und Geschütze, Kapillarerscheinungen, Ausfluss der Flüssigkeiten, fallende Tropfen, Flüssigkeitswellen, Bewegung der Schiffe, Ausdehnungskoëffizienten, Schwingungen von Stäben,

Saiten und Orgelpfeifen, Aufzeichnung von Tönen, Spektrophotographie, Photometrie, Diffraktion, Polarisation, Polarimetrie, Aufzeichnung von Elektrometerangaben, elektrische Funken, meteorologische Aufzeichnungen aller Art, Wolken und Blitzbilder, magnetische Erscheinungen, photographische Wetterprognose, Ozonoskopie, Messung der Reinheit des Wassers, und schliesslich naturgeschichtliche Aufnahmen aller Art sind die Gegenstände, welche Erwähnung finden. Die Liste liesse sich leicht vermehren, indessen hat der Verf. fast ausschliesslich auf französische Arbeiten Rücksicht genommen. *W. O.*

The Concepts and Theories of modern Physics von J. B. Stallo. II ed. XLIV und 314 S. London, Kegan Paul, Trench & Co. 1885.

Die Jahreszahl 1885 in dem Titel des zu besprechenden Buches ist keineswegs ein Druckfehler; es handelt sich in der That um ein vor zehn Jahren in zweiter Auflage erschienenes Werk, dessen erste 1882 ausgegeben wurde. Der Grund, nach so langer Zeit auf das Buch zurückzukommen, liegt darin, dass es seinerzeit fast keine Beachtung in wissenschaftlichen Kreisen gefunden hat, weil es Anschauungen vertritt, welche den damaligen stracks zuwiderliefen. Heute liegt die Sache einigermassen anders; wenn auch diese Anschauungen noch keineswegs Allgemeingut der Wissenschaft geworden sind, so mehren sich doch täglich ihre Anhänger, und es ist von grossem Interesse, sich zu überzeugen, dass es sich hier in der That nicht um unerhörte Neuerungen handelt, sondern um Dinge, die schon lange augenfällig waren und nur denen nicht in die Augen fielen, welche sie zunächst angingen.

Der Inhalt des Werkes lässt sich kurz dahin kennzeichnen, dass er den Nachweis der Widersprüche zum Zweck hat, in welchen die mechanische Theorie der physischen Erscheinungen sowohl zu den Thatsachen, wie auch in sich selbst nach ihren einzelnen Teilen steht. Insbesondere werden die bisher ungelöst gebliebenen Schwierigkeiten dargelegt, welche dem Begriffe des Atoms anhaften. Wenn ein Atom wirklich ein letztes Teilchen der Materie sein soll, welches für sich unveränderlich ist, und nur in Bezug auf seine Lage und Bewegung Veränderung gestattet, so kann es nicht elastisch sein, da die Elastizität eine Gestaltveränderung voraussetzt, das Atom aber unveränderlich sein soll. Die Annahme, dass die chemischen Atome wieder aus kleineren Atomen zusammengesetzt seien, wird durch die Ergebnisse von Kundt und Warburgs Messungen über die spezifische Wärme des Quecksilberdampfes abgeschnitten, nach welchen sich dieser gerade im Sinne der kinetischen Hypothese wie ein punktuelles Atom verhält und nicht aus mehreren zusammengesetzt sein kann. Es ist interessant zu sehen, wie hier eine Thatsache, die als eine der wichtigsten Stützen der kinetischen Hypothese gegolten hat, sich plötzlich als ein gefährlicher Feind entpuppt.

Weitere sehr erwägenswerte Erörterungen widmet der Verf. der notwendigen Konsequenz der mechanistischen Ansicht, dass in letztem Grunde alle Energie, auch die sogenannte potentielle, kinetischer Natur sein müsse: denn da die Atome keine anderen Eigenschaften haben sollen, als Bewegung, so muss alle ihre Energie Bewegungsenergie sein. Alle die Schwierigkeiten, die sich der kinetischen Hypothese der Gase und vollends der anderen Aggregatzustände entgegenstellen, machen sich hier als fundamentale Schwierigkeiten der ganzen Weltauffassung geltend, und ohne ihre Behebung kann die mechanistische Hypothese nicht als befriedigend betrachtet werden.

Diese wenigen Bemerkungen zeigen, dass wir es mit einem originalen und scharfsinnigen Denker zu thun haben, und bei der jetzt schnell auch unter den Naturforschern zunehmenden Neigung, sich mit erkenntnis-theoretischen Fragen zu beschäftigen, werden viele hier eine mannigfaltige Anregung finden.

Aus einer längeren Polemik, die sich in der Vorrede befindet, und aus anderen polemischen Artikeln, die mir der Verfasser mitgeteilt hat, geht sehr deutlich hervor, mit welchem Eifer der Inhalt des Buches seinerzeit abgelehnt und dem grossen Publikum als im höchsten Grade bedenklich gekennzeichnet worden ist. Es ist der Mühe wert, zu fragen, warum die bisher meist unwiderlegt gebliebenen Einwände des Verf. keine Wirkung auf die beteiligten Gelehrten gehabt haben. Die Antwort wird am ehesten darin zu suchen sein, dass sich die Wissenschaft auch mit schlechten Hypothesen, deren Fadenscheinigkeit ganz offenbar ist, zu begnügen bereit ist, so lange kein Ersatz vorhanden ist, welche den Zweck jener Hypothese, die Zusammenfassung des thatsächlichen Materials, zu erfüllen vermag. Kommt dann eine neue Hypothese, die die schreiendsten Widersprüche beseitigt, so wird die alte eben so eifrig geschmäht, wie sie vorher gepriesen worden war. Den Grad wissenschaftlicher Abstraktion, der erforderlich ist, um einzusehen, dass jede Hypothese ihrer Natur nach unvollkommen bleiben muss, und daher den Todeskeim bereits im Augenblicke des Entstehens in sich trägt, erreichen heute erst nur wenige, und dementsprechend haben sich nur wenige dazu erzogen, in dem Ausdrucke der vorhandenen gesetzmässigen Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden messbaren Grössen alles zu sehen, was sich wissenschaftlich überhaupt über die Sache sagen lässt, und nicht nach mehr zu verlangen. Aber der Ref. glaubt sich der Hoffnung hingeben zu können, dass in absehbarer Zeit der notwendige und unvermeidliche Umschwung in dem eben gekennzeichneten Sinne eintreten wird, und einer nicht sehr fernen Zukunft werden unsere heutigen atomistischen Konstruktionen aus unkontrollierbarem Baumaterial, bei denen wir uns jedesmal aufrichtig wundern, wenn sie wirklich einmal mit der Erfahrung zusammentreffen, ebenso seltsam vorkommen, wie uns die „Veranschaulichungen" chemischer Vorgänge durch Atome, die mit Schneiden und Spitzen ausgestattet sind, in Lemerys Cours de Chymie vom Anfange des vorigen Jahrhunderts erscheinen. Zu der Erreichung dieses Zieles wird aber das vorliegende Werk seinen Teil beitragen können, wenn es nach zehnjähriger Latenz auch nur halb soviel Leser findet, als es verdient. *W. O.*

Elektrotechnisches Wörterbuch. Englisch-französisch-deutsch von J. Sack †, mit Zusätzen versehen von A. Wilke. 123 S. Leipzig, O. Leiner, 1895. Preis M. 4.50.

Das vorliegende Werk ist vom erstgenannten Verfasser begonnen und nach dessen Tode vom zweiten fortgesetzt worden. Es bietet in völlig sachgemässer Auswahl etwa 1400 Wörter mit ihren Übersetzungen, indem es zuerst ein englisch-deutsches, dann ein französisch-deutsches Wörterbuch und zuletzt die deutschen Ausdrücke mit ihren englischen und französischen Äquivalenten nebeneinander bringt. Eine Anzahl Stichproben haben den Ref. davon überzeugt, dass man es hier mit einer durchaus sachgemäss ausgeführten Arbeit zu thun hat, welches bei der vielfach recht eigentümlich geratenen Sprachbildung, namentlich im Englischen, auf diesem wichtigen Gebiete auch den Lesern dieser Zeitschrift von Nutzen zu werden vermag. *W. O.*

Christian Huygens. Rede, zum 200sten Gedächtnistage seines Lebensendes gehalten von J. Bosscha. Deutsch von Th. W. Engelmann. 77 S. Leipzig, W. Engelmann, 1895. Preis M. 1·60.

Eine in warmem Tone geschriebene Schilderung des Lebensganges und der wissenschaftlichen Arbeiten des grossen Holländers bildet den Hauptbestandteil des Büchleins, dem eine Reihe von Anmerkungen beigefügt sind, welche vielfach interessante Aufschlüsse über einzelne Fragen und Angelegenheiten bringen. Wenn bei der Schilderung der wissenschaftlichen Ansichten des Gefeierten seinen Versuchen zur mechanistischen Verbildlichung der optischen und Gravitationserscheinungen eine Bedeutung zugesprochen wird, die nach der Überzeugung des Ref. vor der Geschichte nicht bestehen bleiben wird, so darf es doch als ein bedeutsames Zeichen für seine gedankliche Höhe gelten, dass auch unsere Zeit aus der Auffassung der Naturerscheinungen, die sich bei ihm in dieser Hinsicht vorfindet, noch nicht herausgekommen ist.

Im übrigen ist der Aufsatz vortrefflich geschrieben, und auch seine ausgeprägt holländisch-patriotische Färbung wird bei den kosmopolitisch denkenden Deutschen keinen Anstoss erregen. *W. O.*

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen von H. Behrens. I. Heft: Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde. VIII und 64 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1895. Preis M. 2.

Im Anschlusse an die Anleitung zur mikroskopischen Analyse anorganischer Verbindungen, über welche bereits früher (**16,** 754) berichtet worden ist, hat der Verf. die Bearbeitung organischer Stoffe begonnen. Bei dem ungeheuer ausgedehnten Material und dem Mangel an allgemeinen und systematischen Reaktionen in diesem Gebiete hat er sich darauf beschränken müssen, eine einigermassen willkürliche, von technischen und praktischen Rücksichten abhängige Anordnung des Stoffes zu wählen, und beabsichtigt in dem Masse, als die Arbeit fortschreitet, zwanglose Hefte mit den erhaltenen Ergebnissen herauszugeben.

Das vorliegende erste Heft behandelt die auf dem Titel genannten Stoffe und giebt für eine ziemlich grosse Anzahl der zugehörigen Verbindungen charakteristische Reaktionen. Die Vorzüge der Methode treten hier nach der Seite der Empfindlichkeit nicht so sehr hervor, wie bei den anorganischen Stoffen; gegenüber den Erkennungszeichen, die man gegenwärtig für bestimmte organische Verbindungen besitzt, ist indessen das mikroskopische Verfahren ein unzweifelhafter Fortschritt.

Auffällig erscheint dem Ref., dass der Name Lehmanns, dem auch dies Gebiet eine Unzahl einzelner Beobachtungen verdankt, nicht genannt wird.

W. O.

Die Lehre von der Elektrizität von G. Wiedemann. 2. Auflage, zugleich als vierte Auflage der Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus. Dritter Band. VIII und 1139 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1895. Preis M. 28.—.

Während die beiden ersten Bände des vorliegenden Werkes (**14,** 575) Gegenstände behandelten, die mit der allgemeinen Chemie vielfach in einem nahen Zusammenhange standen, ist ein solcher mit dem Inhalte des gegenwärtigen Bandes nur in geringem Masse vorhanden. Die beiden ersten Kapitel enthalten

die Elektrodynamik (wobei zu bemerken wäre, dass das zweite Kapitel: Verhalten der elektrischen Ströme gegen die Erde, eher an den Elektromagnetismus anzuschliessen wäre), sodann den Elektromagnetismus in fünf Kapiteln und endlich das Verhalten schwach magnetischer und diamagnetischer Körper. In diesem letzteren Teile kommen die Magnetisierungskonstanten, sowie die magnetische Drehung der Polarisationsebene zur Sprache; während aber die ersteren auch nach der chemisch-stöchiometrischen Seite hin eine ziemlich eingehende Darstellung erfahren, beschränkt sich der Verfasser bezüglich der magnetischen Drehung auf einen kurzen Bericht über die physikalischen Verhältnisse und geht auf die chemischen nicht ein.

Im übrigen zeigt auch der vorliegende Band die bekannten grossen Vorzüge des Werkes, des vollständigsten, welches die gesamte wissenschaftliche Litteratur in diesem Gebiete besitzt. Vielleicht ist auch die Zeit nicht mehr ferne, wo die magnetischen und elektrodynamischen Eigenschaften und Vorgänge für den Physikochemiker ebenso wichtige Dinge geworden sind, wie gegenwärtig elektrische Leitfähigkeiten und elektromotorische Kräfte. *W. O.*

Die Elektrizität. Ihre Erzeugung, praktische Verwendung und Messung. Für Jedermann verständlich kurz dargestellt von B. Wiesengrund. 60 S. Frankfurt a. M., H. Bechhold, 1895. M. 1.—.

Die Aufgabe, in so engem Rahmen die wichtigsten Verhältnisse und Anwendungen der elektrischen Energie verständlich und doch wissenschaftlich zulänglich darzustellen, ist so schwierig, dass die Kräfte eines Meisters solcher Darstellung, wie Maxwell einer war, kaum dazu ausgereicht hätten. Solche Anforderungen sind in der That an das vorliegende Büchlein nicht zu stellen, wenn ihm auch das Lob nicht versagt bleiben soll, dass erhebliche Ungenauigkeiten nicht vorhanden sind. Die Definition des Widerstandes auf S. 3 lässt allerdings zu wünschen übrig, und ebenso ist S. 17 beim Vergleich der elektrischen Energie mit der mechanischen die Parallelisierung von Stromstärke und Gewicht, sowie von Weg und Spannungsabfall gerade verkehrt richtig. Im übrigen ist aber zu loben, dass der traditionelle Ausgang von den Erscheinungen der statischen Elektrizität vermieden worden ist, und dass die auf die Energie hinzielenden Betrachtungen mehr in den Vordergrund treten; in dieser letzten Beziehung würde die prinzipielle Begründung der Elektrik auf dem Energieprinzip noch viel grössere Vorteile der Darstellung gewähren, als sie der Verfasser erzielt hat.

Wird demnach auch im Leserkreise der Zeitschrift kaum ein Bedürfnis nach einer Darstellung der Elektrik, wie die vorliegende, vorhanden sein, so kann sie doch von Nutzen für den sein, der zum Zweck eingehenderen Studiums sich zunächst mit den Haupterscheinungen bekannt machen will. *W. O.*

Berichtigungen zu Band XVIII.

Seite 35 in Formel 5 müssen die Symbole C_m und $C_{m'}$ ihre Plätze tauschen.
Seite 36 Zeile 8 ist hinter 4.71 noch einzuschalten: „-10“.
Seite 36 Zeile 8 ist statt (Basis 10^{10}) zu setzen (Basis 10).
Seite 36 Formel (6) ist hinter 4.71 noch einzuschalten: „-10“.
Seite 36 Formel (7) ist hinter 8.677 noch einzuschalten: „-10“.
Seite 37 Zeile 18 lies „Titrierung“ statt „Filtrierung“.

Autoren-Register zu Band XVI, XVII und XVIII.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band XVI, XVII und XVIII.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
16 JAN 1896

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTW[illegible] **J. H. VAN'T HOFF**
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU [illegible] PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM

XVIII. BAND. 4. HEFT.

MIT DEM BILDNIS VON J. WILLARD GIBBS UND 60 FIGUREN IM TEXT,
NEBST TITEL UND INHALT, SOWIE REGISTER ZUM XVI.–XVIII. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1895.

Ausgegeben am 27. Dezember 1895.

Inhalt.

Referate:

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlags.

Bücherschau:

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in Leipzig.

Anleitung
zur
Molekulargewichtsbestimmung
nach der
„Beckmannschen" Gefrier- und Siedepunktsmethode
von
Dr. phil. Gotthold Fuchs
Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie
der Königlich bayerischen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen.
Mit 18 Textfiguren. gr. 8. 1895. kart. M. 1.20.